OFICINA DE PUBLICACIONES DEL CENTRO DE ESTUDIANTES DE INGENIERIA Y AGRIMENSURA

APUNTES DEL CURSO DE

QUIMICA FISICA

Dictado en la
Facultad de Ingeniería de Montevideo

POR EL

PROFESOR G. E. VILLAR

COLOIDOQUIMICA
CINETICA QUIMICA
ELECTROQUIMICA
TERMOQUIMICA
FOTOQUIMICA



C. E. I. A.
Av. 18 DE JULIO 2195
CASILLA DE CORREOS 231
MONTEVIDEO
1940

$I = 76 e^{-\frac{t}{160{,}5}}$ Amp.

Horacio Méndez [illegible]
3º Ingeniería.

APUNTES DE QUIMICA FISICA

DEL MISMO AUTOR

G. E. Villar, ELEMENTOS DE ATOMISTICA.- Obra que complementa estos Apuntes a los efectos del Curso dictado por el Profesor Villar en la Facultad de Ingeniería de Montevideo . -

La Clasificación Periódica de los Elementos -- El Electrón - Los Rayos Positivos - Los Rayos X La Estructura del Atomo - Las Teorías Atómicas y las Mecánicas Cuánticas - Fenómenos Radioactivos - Rayos Cósmicos y otras Radiaciones Penetrantes - El Núcleo Atómico - Las Masas Atómicas -La Estructura Molecular - Apéndice (Tablas)

Un volumen de 276 páginas, 17x24 centímetros, 1939

En venta en la Oficina de Libros del Centro de Estudiantes de Ingeniería y Agrimensura

El ejemplar....$ 3.00

En el exterior.$ 3.30

OFICINA DE PUBLICACIONES DEL CENTRO DE ESTUDIANTES DE INGENIERIA
Y AGRIMENSURA

APUNTES DEL CURSO DE

QUIMICA FISICA

Dictado en la
Facultad de Ingeniería de Montevideo

POR EL

PROFESOR G. E. VILLAR

COLOIDOQUIMICA
CINETICA QUIMICA
ELECTROQUIMICA
TERMOQUIMICA
FOTOQUIMICA



C. E. I. A.
Av. 18 DE JULIO 2195
CASILLA DE CORREOS 231
MONTEVIDEO
1940

INDICE.-

NOTA.- Estos apuntes no incluyen la parte de Atomística correspondiente al curso de Química Física porque se encuentra desarrollada en los Elementos de Atomística del Profesor G.E.Villar.-

PRIMERA PARTE.-

COLOIDO - QUIMICA.-

CAPITULO I.-

Generalidades sobre el estado coloidal.-

CAPITULO II.-

Sistemas dispersos y soluciones coloidales.-

CAPITULO III.-

El oro coloidal.-

CAPITULO IV.-

Estabilidad y coagulación de las Soluciones Coloidales.-

CAPITULO V.-

Las emulsiones.-

CAPITULO VI .-

Geles.-

CAPITULO VII.-

Propiedades Físicas de los Sistemas Coloidales.-

CAPITULO VIII.-

El Movimiento Browniano.-

CAPITULO IX.-

Electroforesis.-

CAPITULO X .-

Osmosis.-

CAPITULO XI.-

Electróosmosis.-

CAPITULO XII.-

Adsorción.-

SEGUNDA PARTE.-

CINETICA QUIMICA.-

CAPITULO XIII.-

La velocidad de las reacciones químicas.-

CAPITULO XIV.-

La catálisis.-

TERCERA PARTE.-

ELECTROQUIMICA.-

CAPITULO XV.-

Disociación electrolítica.-

CAPITULO XVI.-

El Elemento Galvánico.-

CAPITULO XVII.-

Electrolisis.-

C U A R T A P A R T E.-

T E R M O Q U I M I C A .-

CAPITULO XVIII.-

El principio de las equivalencia y la reacciones químicas.-

CAPITULO XXIII.-

La absorción de la energía radiante.-

CAPITULO XXIV.-

El efecto fotoeléctrico.-

CAPITULO XXV .-

Fotoluminiscencia.-

PRIMERA PARTE

COLOIDOQUIMICA

Capítulo I

Generalidades sobre el estado coloidal.-

Los términos"coloides y"cristaloide" fueron introducidos en la ciencia por el químico inglés T. Graham quien con sus trabajos publicados em 1861 en la Phisolofical Transactions vino a establecer en una forma definitiva las bases de la química coloidal.-

Al realizar sus investigaciones sobre difusión, que lo han hecho famoso, Graham observó que las substancias podrían clasificarse en dos grandes grupos: unas, que atravesaban las membranas semipermeables, y que por lo general eran susceptibles de cristalizar, a las que denominó cristaloides, y otras, amorfas y que eran detenidas por aquellas membranas, a las que denominó coloides, por encontrarse dentro de este grupo substancias como el caramelo, la gelatina, la goma arábiga, cuya apariencia externa es similar a la de la cola.-

Es interesante destacar que al establecer Graham las clasificaciones de coloidesy cristaloides, estableció simultaneamente el procedimiento de separación de las mismas, al que denominó diálisis.-

---

Las coloides venían a ser pues, de acuerdo con la definición de Graham, las substancias no dialisables.-

Esta definición, que durante mucho tiempo se consideró suficiente, ha dejado de serlo hoy día en que investigaciones proseguidas sobre la base de los trabajos realizados por Graham han venido a poner en evidencia la influencia de la naturaleza de las membranas en el proceso de la diálisis, de tal modo que hay substancias que son retenidas por ciertas membranas aún cuando atraviesan otras.-

Por otra parte se conocen substancias tal como la albúmina y la hemoglobina que aún cuando no son dialisables,son susceptibles de cristalizar, lo que viene a poner de manifiest que el criterio de la cristalización no es absoluto.-

Por estos motivos y por otros que detallaremos mas adelante adoptaremos la definición de Graham solamente con carácter restringido, con objeto de orientarnos en nuestros estudios preliminares sobre la química Coloidal.-

---

La carateristica principal de las coloides es pues la de no tener formas determinadas, es decir la de ser amorfas.-

Las substancias al estado coloidal se caracterizan ademas porque a pesar de su apariencia homogénea,constituyen en

realidad sistemas heterogéneos muy particulares; por ejemplo, pueden presentarse bajo la forma de pseudo soluciones, en las que parte de cuerpo disuelto permanece insoluble bajo la forma de partículas extremadamente paqueñas, correspondientes a una base distinta de la base líquida.-

El estudio de las propiedades de estas pseudo soluciones fué iniciado con anterioridad a Graham por el físico italiano Francesco Selmi, quien en 1844 da cuenta del resultado de sus investigaciones en los en los " Annali Majocchi". Por tal motivo son numerosos los autores que en la actualidad, atribuyen a Selmi en título de iniciador de la química Coloidal; sin embargo todos estan de acuerdo en dar a Graham el mérito de haber ideado una nomenclatura para designar los variados fenómenos que se observan en los medios coloidales.-

---

Nomenclatura de Graham.-

Una propiedad curiosa de las substancias al estadocoloidal, es la de poder disolver otros cuerpos, líquidos, sólidos, o gaseosos, en forma análoga a como disuelve el agua a la gran mayoría de las sales.-

Este fenómeno se caracteriza por ir acompañado de una aumento de volúmen del coloide, el que puede adquirir proporciones extraordinarias. Así por ejemplo, puede verse a un trozo de gelatina coloreada con azul metileno, alcanzar a un volumen 80 veces mayor al sumergirlo durante algún tiempo en una solución clorhidrica al 0.03 %.-

Este fenómeno, como el de la disolución se caracteriza por ser perfectamente íntima la unión del coloide con el cuerpo disuelto, por ser la naturaleza química del líquido y del coloide la que determina el aumento del volúmen y por tener un límite de saturación variable con la temperatura y con el cuerpo a disolver.-

La disolución de un cuerpo por una substancia coloidal, constituye lo que denominó Graham un gel, la que estará por consiguiente formada por dos constituyentes: una materia sólida coloidal y una substancia disuelta que puede estar al estado líquido, sólido o gaseoso.-

---

El aumento de volúmen producido por la disolución de un líquido en un coloide, va aparejado a una disminución de rigidez en ésta, tomando en muchos casos la preparación de una consistencia pastosa.-

Si la cantidad de líquido absorbido se aumenta más aún, la gel termina a su vez por dispersarse en el líquido en exceso constituyendo una solución coloidal o una sol, según la nomen-

$Cl_3Fe + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3HCl$.
Se ve por el fenómeno de Tyndall en el líquido rojizo.-

clatura de Graham.-

Hay una difeEencia fundamental entre las soluciones coloidales y las soluciones comunes y es que en las soles, el grado de división de las substancias no llega al estado mOlecular o iónico, como en el caso de una solución.-

El fenómeno de dispersión de un coloide en un líquido se denómina peptonización y viene a ser para los coloides, lo que la disolución es para los cristaloides.-

Para obtener la poptonización de algunas sales y óxidos metálicos en el agua, es nesesaria en ciertos casos, la presencia de un elemento o radical químico extraño.-

Por ejemplo: el sulfuro de cobre recientemente preparado, no es poptonizable en el agua pura y lo es en el agua cargada de ácido sulfídrico; en este caso el ácido sulfhídrico es el agente poptonizante.-

Las soluciones coloidales preparadas mediante la presencia de un agente poptonizante se alteran si se le hace desaparecer y al anularse su efecto, se produce un fenómeno que se denomina coagulación, el que se caracteriza por la precipitación del coloide disperso, bajo la fórmula de gránulos cuyas dimensiones aumentan progresivamente y se depositan por decantación en el fondo del recipiente, bajo la forma de una gel.-

Así, en el caso de poptonización mencionada anteriormente, si por un medio cualquiera se elimina la totalidad de ácido sulfhídrico que contenía la solución se obtendrá la coagulación del sulfuro de cobre.-

---

Hipótesis de Tammann

Tammann considera unicamente dos estados de la materia: el estado cristalino y el estado amorfo.-

Para él, un sólido amorfo no es más que un líquido cuya rigidéz y viscosidad han adquirido valores muy grande por un efecto de un suficiente descenso de temperatura.-

En consecuencia, si fuera posible impedir la cristalización de un líquido, sea cual fuera el descenso de temperatura que se le hubiera impuesto, el líquido se transformaría de un manera continua en un cuerpo vítreo.-

Así por ejemplo, en la piperina $C^{17}H^{19}O^{3}N$ que funde a 128º, pero que se mantiene facilmente en sobre-fusión, ha sido posible obtener experimentalmente las siguien-

tes medidas de su viscosidad:

Temperaturas - - - - - - - - -	-94º4 - - - - - -	-70º - -	-50º
Viscosidades (η en unidades C.G.S.) - -	-14.7-	-2500-	-1800.00

Para tener una idea de la   de estas cifras basta recordar que para el agua   considerada 15º se tiene:

$$\eta = 0.0113$$

estos y otros resultados experimentales confirman la hipótesis de Tammann, según la cual, un sólido amorfo es un líquido sobre fundido.-

Otra confirmación de esta hipótesis, resulta de los estudios realizados por Tammann sobre la cristalización de los líquidos sobrefundidos . La cristalización de un líquido sobrefundido depende de los factores:

1º)-del poder de cristalizaciónexpontánea que presenta el líquido, el que se define por el número de gérmenes cristalinos que en un tiempo dado aparecen expontaneamente en el seno de un vólumen dado del líquido.-

2º)- de la velocidad de cristalización; es decir de la velocidad con la que se desarrolla un germen cristalino.-

El incremento de las dimensiones de un cristal se efectúa, como veremos mas adelante, con velocidades diferentes según distintas direcciones.-

Tammann ha estudiado la variación del poder de cristalización expontánea con la temperatura; habiendo obtenido operando con la piperina, los siguientes resultados experimentales correspondientes al número de gérmenes desarrollados en un centímetro cúbico de líquido, al cabo de 10 minutos de observación:

Temperaturas- - -	-128º	80º	60º	40º	20º	0º
Números de gérmenes - - -	0	0	71	117	54	17.-

El fenómeno se desarrolla en forma semejante para otras substancias; así por ejemplo, el betol ($C^{10}H^{7}CO^{2}C^{6}H^{4}OH$) que funde a 95º, presenta a los 30º una máxima de cristalización expontánea,-

Considerando la variación dela velocidad lineal de cristalización, Tammann ha obtenido para el betol los siguientes resultados:

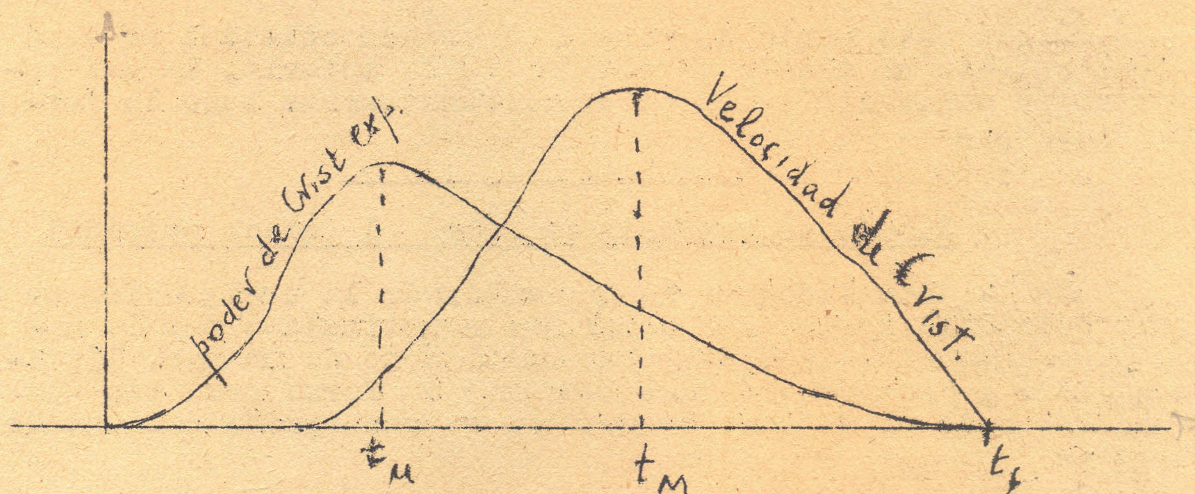
Temperatura - - -	-95º	80º5	74º4	65º2
Veloc.de crist.en cm/seg	0	1.5	1.7	0.80

Operando sobre el fósforo, obtuvo:

Temperaturas - - - - - - - - - -	44º2	39º	30º4	24º9	0º
Velos.de crist. en cm/seg -	0	878	16.235	73.53	1.

De una manera general admite Tammann que para todas las substancias son iguales las curvas representativas del poder de cristalización, en función de la temperatura.-

Ambas curvas se inician en el punto t del eje de temperaturas, correspondiente a la temperatura de fusión de la substancia considerada; comienzan a ascender, a medida que baja la



temperatura, pasan por un máximo y descienden luego, hasta tocar nuevamente el eje de temperaturas, a una temperatura suficientemente baja.-

---

De las consideraciones precedentes resulta que las substancias suceptibles de adoptar con facilidad el estado vítroo, son aquellas que a la temperatura t_M, en que su velocidad de cristalización es máxima, el poder de cristalización expontáneo es bajo; mientras que a la temperatura t_μ, en que su poder de cristalización es máximo, su velocidad de cristalización es baja.-

Por consiguiente, mediante un descenso de temperatura suficientemente rápido, será posible llevar a la substancia, sin que haya cristalizado en forma apreciable, a una temperatura suficientemente baja, como para que su viscosidad sea extremadamente grande (prácticamente infinita), y como para que su cristalización no se produzca por haberse prácticamente anulado su poder de cristalización expontánea y su velocidad de cristalización.-

Esta teoría permite explicar la desvitrificación de ciertos vidrios, cuando con el fin de ablandarlos suficientemente

para poderlos trabajar, se los mantiene demasiado tiempo a una temperartura relativamente elevada. En esas condiciones se ha mantenido a la substancia a una temperatura para la que la velocidad de cristalización es apreciable.-

---

La hipótesis de Tammann sobre la cristalización, comprende las posibilidades de que cualquier substancia pueda manifestar bajo la forma amorfa, es decir, al estado colidal, según la definición de Graham, lo que solamente exigiría la coexistencia de determinadas condiciones relativas a la temperatura y a la presión.-

Desde este punto de vista, el estado coloidal no será por consiguiente un estado particular de la materia, la que podría también manifestarse en otras circunstancias bajo la forma cristalina.-

---

Teoría de von Weimarn sobre el estado coloidal

En la actualidad se ha generalizado la desigancián de "estado coloidal" a sistemas complejos constituídos por la materia finamente dividida, dispersa en el seno de un gas, líquido o sólido. A continuación detallaremos la forma como von Weimarn ha encarado el setudio de esta nueva concepción del estado coloidal.-

Principios fundamentales de la teoriá de von Weimarn

1º Todas las propiedades físicoquímicas que antes se consideraban características del estado colidal, se presentan espontáneamente en todas las substancias sólidas, cuando su grado de subdivisión aumenta progresivamente independiente del procedimiento empleado para obtener la subdivisión (químico, físico-químico, físico, mecánico, eléctrico, etc.)

2º Todas las substancias sólidas, independientemente de su naturaleza química y de sus otras propiedades, pueden pasar al disolverse, por un período de dispersión coloidal.-

En efecto, cuando el tamaño de las partículas cristalinas cae dentro de los límites de la observación ultramicroscópica, las propiedades coloidales se manifiestan vigorosamente; por consiguiente, si se disuelve una substancia pulverizada en un liquido susceptible de disolverla, los granos de polvo deben necesariamente pasar por un período de dispersión coloidal, previo a su completa disolución.-

---

Cuando las substancias sólidas se disuelven rapidamente,el período de persistencia del estado coloidal es indudablemente muy breve; sin embrago, aún en esos casos, el pasaje por el estado de dispersión colodal es indudable.-

3º Todas las substancias sólidas, independientemente de su naturaleza química y demás propiedades, pueden pasar al cristalizar, por un período de dispersión coloidal.-

Cuando la cristalización se produce con un rápido crecimiento de los pequeñísimos cristales primitivamente formados en el seno del agua madre, llega un momento en que los cristales alcanzan las dimensiones coloidales; la persistencia del período de dispersión coloidal es muy breve; pero sin embargo, es indudable su existencia.-

Ahora bien, los principios 2º y 3º permiten afirmar que el período de dispersión coloidal se presenta en todas las substancias, en determinadas condiciones de disolución o cristalización; sin embargo los intervalos de existencia de ese período coloidal no siempre pueden tener una duración apreciable. En lo que ha esto respecta, las investigaciones realizadas por von Weimarn, le han permitido las siguientes conclusiones:
1) Es posible establecer para cada substancia condiciones físico-químicas de cristalización, tales que a los períodos de dispersión coloidal, correspondan intervalos de tiempo comprendidos entre límites extremadamente amplios; desde fracciones de segundos, hasta años y aún centurias.-

2) Es posible encontrar para cada substancia sólida un disolvente tal que en determinadas condiciones de temperatura, la disolución se produzca con formación de grandes complejos iónicos o moleculares, cuyas dimensiones sean del orden de magnitud de las partículas coloidales.-

---

Establecido esto, vamos a considerar ahora las leyes fundamentales que rigen la precipitación de las substancias sólidas en sus soluciones líquidas:

Leyes fundamentales que rigen la precipitación de las substancias sólidas en sus soluciones líquidas.-

A Condiciones que deben cumplirse durante el proceso de precipitación de las substancias sólidas en sus soluciones líquidas.-

La cristalización de una substancia puede ser expontánea

o producida por la introdución de gérmenes cristalinos en soluciones sobresaturadas de la substancia;

es precisamente a la cristalización espontánea que se aplican las leyes que se expresarán más adelante, esta es la primera condición.-

La segunda condición se refiere a los volúmenes de soluciones a emplear para producir la cristalización.-

Es corrientemente conocido el hecho deque es imposible obtener en una gota microoscópica de solución (por ejemplo Na Cl), cristales tan grandes como los que se obtienen en un litro de la misma solución.-

También es indudable que para obtener cristales de Na Cl de la misma magnitud (que pesen 1gr.,por ejemplo) en un disolvente para el cual la solubilidad es del 20% y en otro en el cual la solubilidad sea del 0,02%, es imprescindible emplear volúmenes diferentes de solución.-

La condición relativa a los volúmenes de soluciones a emplear durante la cristalización es tan importante desde el punto de vista práctico, como teórico.-

En el estudio análitico del proceso de precipitación, para excluir completamente de la influencia de los volúmenes en el fenómeno de cristalización que allí se desarrolla, sería necesario considerar volúmenes infinitamente grandes de solución.-

La justificación de esta condición, que no puede ser cumplida en la realidad, se obtendrá en el transcurso de las consideraciones que se expresarán más adelante.-

Para excluir prácticamente la influencia de los volúmenes durante la cristalización, es imprescindible utilizar en los casos objeto de comparación, soluciones de concetración tal que precipiten al finalizar la cristalización, el mismo número de moléculas gramo de substancias formadas.-

Unicamente en el caso de cumplirse esta condición se puede tener la esguridad de que los pequeños cristales formados para un determinado grado de sobresaturación. no ha sido debidos a un raquitismo motivado por volúmenes inadecuados de solución, sino que son el resultado de los factores que regulan el proceso de cristalización.-

Cuando la cristalización se produce instantáneamente, la influencia de los volúmenes es prácticamente despreciable.-

Así por ejemplo si se mezclan dos soluciones de concen-

tración 7 normal $Ba(CNS)^2$ y $Mn\ So^4$, el resultado de la precipitación es exactamenteel mismo, si se mezclan 1cc o 1000cc de cada solución. En ambos casos y siempre que las velocidades de agitación de las soluciones, sean las mismas, se obtiene un precipitado cristalino de sulfato de bario extremadamente fino, cuya apariencia es la de cuágulos gelatinoso amorfos.-

Por el contrario, si la concentración de las soluciones reaccionantes es de orden 1/5000 normal, el resultado obtenido en la cristalización del mismo sulfato de bario, es considerablemente afectado, en lo que respecta al tamaño de los cristales, por los volúmenes empleados, puesto que para las concentraciones indicadas, la cristalización está lejos de ser instantánea.-

Las consideraciones que se acaban de expresar ponen de manifiesto que los volúmenes de soluciones a emplear para pequeñas concentraciones deben ser considerablemente mayores que los que se utilicen para concentraciones grandes , y que además, al efectuar el estudio comparativo de la cristalización de substancias de diferentes solubilidades, corresponderá emplear volúmenes grandes de soluciones, cuando las substancias a formarse sean poco solubles.-

La tercera condición en el estudio del proceso de precipitación expontánea de los sólidos en las soluciones, implica la más perfecta eliminación, dentro de lo posible, de toda influencia artificial en el transcurso de la cristalización-

Así por ejemplo, debe suprimirse la artificial aplicación de la fuerza centrífuga , agitación mecánica, energía eléctrica, energía radiante, etc.-

B. Leyes fudamentales de la Precipitación en los casos

teóricamente ideales.-

Sean:
Tm= el tamaño medio de los cristales precipitados, expresado en moléculas gramo.-

Dm= el valor recíproco de Tm, que denomina von Weimarn "grado de desintegración de los precipitados."

C-S =La diferencia entre la concentración C de la solución antes de iniciarse el proceso de cristalización y la solubilidad S de la substancia precipitada.
CyS se expresan en moléculas gramo.
En algunos casos la diferencia (C-S) puede denominarse sobresaturación absoluta inicial de la solución.-

Analizados los fenómenos de precipitación, von Weimarn llegó a establecer las siguientes proposiciones:

1 (a)- Las curvas de precipitación establecidas según coordenadas Tm y (C-S), representan una vez terminado el proceso de cristalización, curvas hiperbólicas de ecuación general.

$$Tm\,(C-S)^n = K \text{ (constante)}$$

Siendo n , un número entero mayor que cero, los valores de n y de K , varían con las condiciones de precipitación de la substancia.-

Para el caso ideal más simple, n es igual a la unidad y la ecuación anterior corresponde a una hiperbola equilátera.-

1 (b). Las curvas de precipitación establecidas según las coordenadas Dm Y (C-S), representan una vez terminado el proceso de cristlización, curvas parabólicas de ecuación general:

$$Dm = K\,(C-S)^n$$

Siendo n un número entero mayor que cero y K una constante.-

Los valores de K y n varían de acuerdo con las condiciones de precipitación.-

En el caso ideal más simple, n es igual a la unidad y la ecuación corresponde a una línea recta.-

2. Después de terminado el proceso de cristalización de dimensiones de los cristales formados no sufren mayores alteraciones en el transcurso del tiempo.-

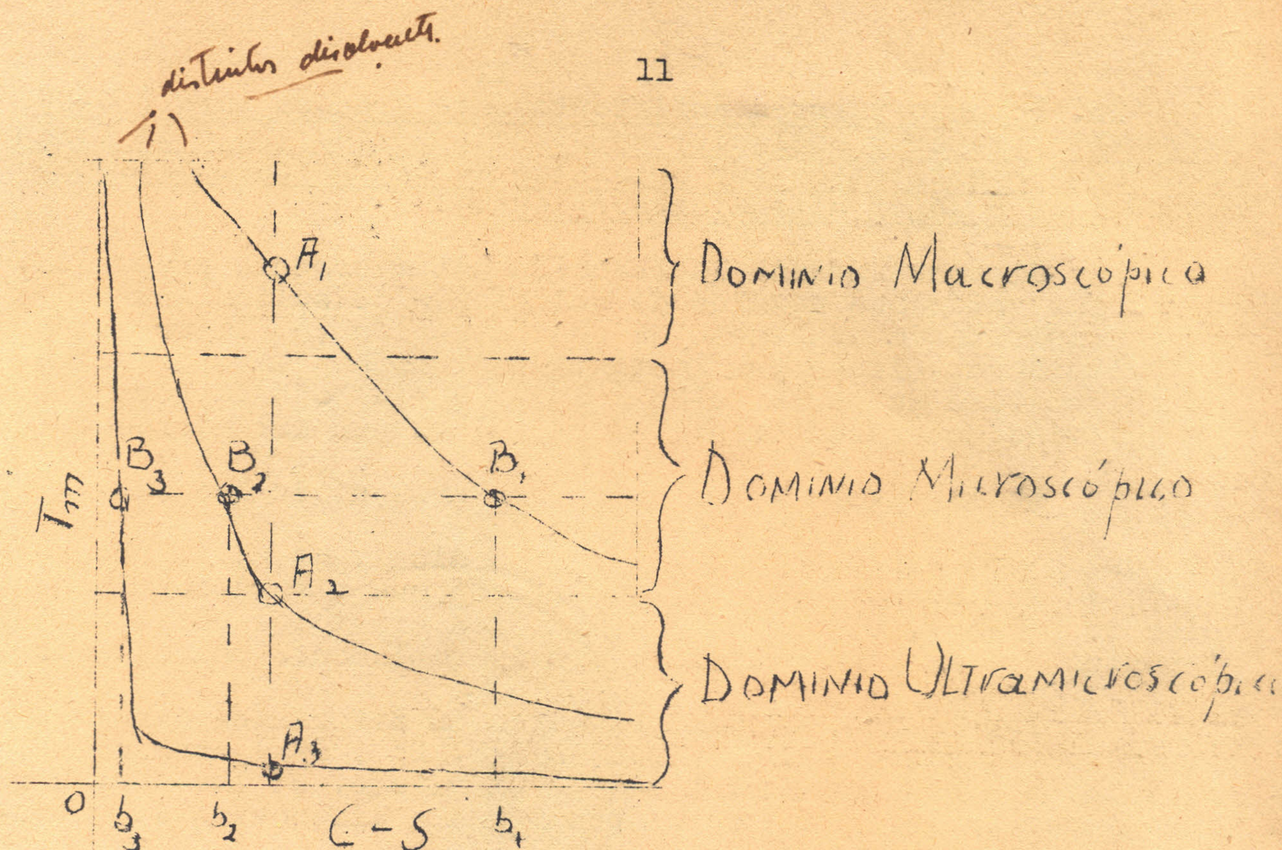
Es decir que en los casos ideales anteriormente considerados , no se produce ningún proceso de recristalización, en el que se formarán cristales grandes a expensas de los pequeños.-

Por otra parte, en el caso de producirse la agregación de cristales se formarán conglomerados o coágulos de cristales, pero nunca un cristal homogéneo semejante a los que se obtienen directamente por cristalización.-

---

Para deducir las leyes fundamentales de la precipitación vamos a considerar las curvas de coordenadas,

Tm y (C-S) aplicadas a los casos ideales



En el caso considrado las hipérbolas tienen por asímptotos lo ejes coordenados, esto nos permite sacar dos conclusiones importantes:

1a. Unicamente para valores infinitamente pequeños de(C-S) es posible obtener cristales infinitamente grandes, en un volumen grande de solución.-

2a. Solamente para valores infinitamente grandes de (C-S) es posible obtener sistemas amorfos constituidos por moléculas o elementos cristalinos desordenamente dispersos en el espacio.

Estas dos conclusiones nos conducen a dos proposiciones importantes:

1a). Es posible preparar cristales extremadamente grandes de cualquier substancia sólida, puesto que para ello bastará tomar valores suficientemente pequeños de (C-S).-

Así por ejemplo, si se mezclan en grandes proporciones, volúmenes iguales de soluciones de sulfocianuro de bario y sulfato de manganeso de concentración N/20000, la velocidad de reacción es extremadamente lenta, correspondiendo por consiguiente una velocidad muy lenta de cristalización para el sulfato de bario que se forma. En estas condiciones, es posible obtener grandes cristales de sulfato de bario, similares a los cristales de baritina que se encuentran en la naturaleza.

2a. Tomando valores suficientemente grandes para (C-S), es posible preparar cualquier substancia sólida, bajo la forma de sitemas constituídos por cristales de dimensiones ultramicroscópicas o super ultramicroscópicas.-

Si considerando la reacción anteriormente propuesta, se mezclan volúmenes iguales de soluciones de sulfocianuro de bario y sulfato de manganeso de concentración 7N, la reacción es instantánea, siendo por lo tanto instantánea la cristalizacióndel sulfato de bario, el que se presenta bajo la forma de una gel viscosa aparentemente amorfa al examen del microscopio.-

En la figura anterior se han presentado las curvas

$$Tm (C - S) = K$$

para una misma substancia y diferentes disolventes; la observación de las curvas, pone de manifiesto que para determinado valor de (C-S), el tamaño medio de los cristales obtenidos (puntos A_1, A_2 , A_3) difiere considerablemente en cada caso.-

Igualmente, pueden obtenerse en diferentes disolventes cristales del mismo tamaño (puntos B_1 , B_2 , B_3), con solo tomar valores adecuados para (C-S); en efecto, si las curvas representadas en la figura correspondieran a diferentes disolventes, sus ecuaciones serían:

$$Tm (C-S) = K_1$$
$$Tm (C-S) = K_2$$
$$Tm (C-S) = K_3$$

Si representamos por j_1, j_2, y j_3 los valores ob_1, ob_2, y ob_3 para los cuales corresponde a cada curva el mismo valor de Tm, tendríamos:

$$Tmj_1 = K_1 \quad Tmj_2 = K_2 \quad Tmj_3 = K_3$$

de donde: $$Tm = \frac{K_1}{j_1} = \frac{K_2}{j_2} = \frac{K_3}{j_3}$$

lo que pone en evidencia la denominada ley de los estados correspondientes, según la cual, todas las substancias, sea cual fuere su composición química, pueden cristalizar en idénticas formas de magnitud, siempre que la precipitación se efectúe en condiciones correspondientes dadas por las relaciones:

$$\frac{K_1}{j_1} = \frac{K_2}{j_2} = \frac{K_n}{j_2}$$

- - - - - - - - - - - - - - - - - -

Capítulo II

Sistemas dispersos y soluciones coloidales.-

La designación de "solución coloidal" se ha extendido también a ciertas preparaciones obtenidas dispersando un cuerpo sólido cualquiera, finamente pulverizado, en el seno de un líquido sin afinidad alguna por él.-

Estas preparaciones suelen tener una estabilidad varable entre varios días y algunos mese y se diferencian de las soluciones coloidales por propiedades físico-químicas escencialmente diferentes, por esta razón algunos autores proponen denominarlas "suspensiones coloidales".-

El fenómeno de peptonización, que dá origen a las soluciones coloidales, va acompañado de un fenómeno químico que es la hidratación (cuando se trata de hidrosoles) o de una manera general la solvatización, que consiste en la combinación de las substancias disperse con una cierta porción del disolvente.-

Este fenómeno no se produce en las suspensiones coloidales en las que no hay afinidad entre el líquido y el cuerpo disperso, produciéndose unicamente en la superficie de las partículas una absorción del líquido que sirve de medio de dispersión.-

Los sistemas dispersos.-

Los casos a que nos referimos , con el fin de fijar ideas, se refieren a fenómenos de dispersión de substancias sólidas en medios líquidos, no obstante los sistemas dispersos pueden presentarse en las siguientes formas:

Cuerpo sólido disperso en un medio gaseoso; por ejemplo el humo.-
Cuerpos sólido disperso en un medio líquido; por ejemplo las suspensiones coloidales.-
Cuerpos sólidos dispersos en un medio sólido; por ejemplo los cristales coloreados y en general las geles sólidas como el celuloide.-
Cuerpo líquido disperso en un medio gaseoso;por ejemplo las nubes o las nieblas.-
Cuerpo líquido disperso en un medio líquido; por ejemplo las emulsiones.-
Cuerpo líquido disperso en un medio sólido; por ejemplo los minerales con inclusiones líquidas.-
Cuerpo gaseoso disperso en medio líquido; por ejemplo las espumas.-
Cuerpo gaseoso disperso en un medio sólido; por ejemplo minerales de origen volcánico con inclusiones gaseosas.-

---

Aún cuando los sistemas dispersos no se ajusten en muchos casos a la definición establecida por Graham, se los considera muy corrientemente como un estado coloidal de la materia, el que desde este punto de vista estaría constituído por una face continúa de la que se encontrarían dispersas partículas correspondientes a una fase diferente y cuyas dimensiones serían suficientemente pequeñas para escapar a la visibilidad del microscopio en las condiciones usuales, obteniendo por lo tanto el conjunto de ambas fases una apariencia de homogeneidad.-

Los diferentes elementos del sistema se designan por términos muy diversos. Las partículas que constituyen la face dispersa se denominan gránulos o micelas, llamándoseles también fase dispersa o fase interna.-

El medio en que se ha producido la dispersión suele ser llamado: medio intergranular o intermicelar, medio dispersante, fase continua o fase externa.-

---

Clasificación de los coloides.-

Como acabamos de ver, es corriente aplicar la designación de coloide a substancias de propiedades muy diversas, esto ha traído como consecuencia la clasificación general de los coloides en dos grandes grupos:

1º)El grupo de los coloides suspensoides, inestables o hidrófobos, en los cuales la fase dispersa es sólida.
Un ejemplo de coloides de este tipo lo constituye la plata coloidal.-
Este grupo comprende principalmente los sistemas dispersos que hemos enumerado anteriormente, en los que la base interna tiene a lo más una débil afinidad por la fase externa.-

2º) El grupo de los coloides emulsoides, estables o hidrófilos, en el que se encuentran incluídas las substancias coloidales en el sentido riguroso de la designación de Graham y que se caracterizan en que la fase interna tiene por lo general una gran afinidad con la fase externa.-

Los gránulos de un suspensoide se caracterizan desde el punto de vista químico, en que no están constituídos por un compuesto químico definido. Se presentan en realidad como una mezcla o un compuesto de absorción, susceptible de sufrir variaciones según el proceso que se haya seguido para su preparación.-

La plata coloidal preparada por el método de Bredig está constituída por gránulos formados por una mezcla de plata metálica y óxido de plata (Ag 40) conteniendo además el lí-

quido intermicolar plata fuertemente ionizada.-

Las micelas de los emulsoides se presentan también bajo una forma compleja, pero su complejidad no es del mismo tipo que la de los gránulos de los suspensoides.-

El estado de fuerte inhibición por el líquido intermicolar, hace que la fase dispersa pueda presentarse bajo todas las formas comprendidas entre geles fuertemente imbebidas y verdaderas gotitas fluídas.-

Las micelas de los emulsoides son por lo general amorfas, pudiendo sin embargo en algunos casos presentar elementos con simetría cristalina. Así por ejemplo las geles de gelatina presentan al ser examinadas a los rayos X por el método de difracción, un anillo de substancia amorfa, con una franja cristalina.-

---

Coloides protectores.-

Cuando se agrega una solución de coloide hidrófilo a una suspensión coloidal, no se observa por lo general ningún cambio aparente del sistema, sin embargo, la dispersión se hace más estable, o sea menos sencible a la coagulación, sea por adición de electrolitos o por evaporación de sequedad.-

Se dice en este caso que la dispersión ha sido protegida por el coloide hidrófilo, al que comúnmente se le aplica el nombre de coloide protector. Un ejemplo de este tipo de coloides lo constituye la gelatina, la goma arábiga, la albúmina, etc
El descubrimiento de la acción protectora de los coloides, se debe a Faraday, quién observó que la adición de gelatina a las dispersiones de oro coloidal, las hacía tan estables que era imposible evaporarlas a sequedad sin alterar su color.-

---

Las soluciones coloidales.-

Preparación de las soluciones coloidales.- Los procedimientos empleados en la preparación de las soluciones coloidales son de lo más diversos, sin embargo trataremos de clasificarlos teniendo en cuenta la característica de la solución obtenida: suspensoide o emulsoide.-

---

A)-Métodos para la preparación de las soluciones suspensoides.- Los métodos de preparación de las sales suspensoides son tan antiguos como numerosos y sin entrar a enumerarlos todos, nos limitaremos a seleccionar los más prácticos o los más

interesantes desde el puto de vista teórico.-

Los métodos de preparación de estas soluciones coloidales pueden clasificarse en dos grupos, teniendo en cuenta el grado de dispersión de la substancia en el momento de iniciarse la operación: métodos por poptonización, en los que se dispersa la substancia primitivamente aglomerada, y métodos por condensación, en los que se disminuye el grado de dispersión de las substancias químicas para llevarlas al estado coloidal.-

---

La poptonización puede ser obtenida por medios mecánicos, físicos o químicos.-

La dispersión mecánica ha sido indudablemente el primer procedimiento empleado para preparar hidrosoles. Este método de poptonización puramente mecánica ha sido introducido por Wegelin en 1914.-

Disluyendo en un mortero de ágata, substancias tales como el ácido vanádico fundido, la sílico, el antimonio, los ácidos túngstico, titánico, o molibdénico, en presencia de agua y trazas de álcalis, este autor ha obtenido coloides suficientemente estables.-

De un modo general, el procedimiento mecánico de dispersión, permite obtener hidrosoles, siempre que se opere en presencia de substancias estabilizantes tales como las colas, los jabones, los taninos, los azúcares, las resinas, los aceites, los álcalis, etc. Todas estas substancias parecen actuar por aumento de la viscosidad de la face externa o por disminución de la tensión superficial.-

Desde el punto de vista teórico, la dispersión mecánica es muy interesante, puesto que no se produce reacción química alguna entre las partículas dispersas y el agente poptonizante.-

Weimarn ha explicado el fenómeno suponiendo que los agentes poptonizantes tienen la virtud de modificar el grado de solubilidad de la substancia dispersa en el líquido intermicelar y como consecuencia de minuciosos trabajos experimentales llegó a establecer tres condiciones necesarias para que se produzca la poptonización por modificación del grado de solubilidad:-

1º)-La face dispersa debe presentar un grado de dispersión tal que sus propiedades físicas y químicas sean unicamente función de la magnitud de las partículas.-

2º)-El agente poptonizante debe poseer, para grandes concentraciones, la propiedad de disolver los sedimentos o las suspensiones, formando con ellos substancias químicas definidas y solubles.-

---

3º)-El líquido intermicelar no debe disolver a la face interna en ausencia de los agentes poptonizantes.-

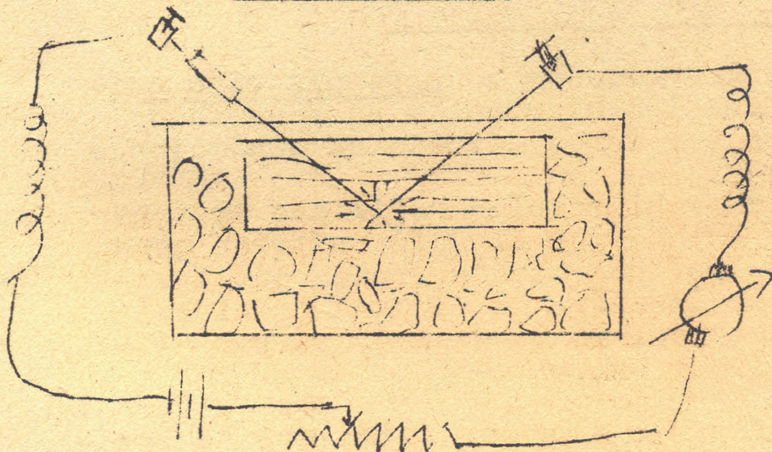
---

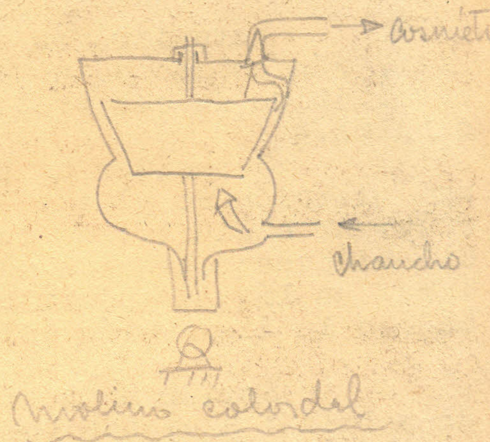
La poptonización puede también ser obtenida por medios térmicos; este método es uno de los más antiguos.-
Es posible tener hidrosoles, sumergiendo bruscamente en pequeñas cantidades de agua, filamentos metálicos calentados al rojo blanco. Los metales que pueden dispersarse de este modo son el platino, zinc, plata, cobre, aluminio, bismuto, plomo y estaño.-

Un punto interesante de este método es el siguiente: si los filamentos han sido calentados en la parte reductora de la llama, las micelas poseen una carga eléctrica negativa, adquiriendo por el contrario, una carga positiva si los filamentos se han calentado en lallama oxidante del mechero.-

---

De todos los métodos físicos de dispersión, el más importante y el más interesante es incontestablemente la electro-dispersión.-
El procedimiento de dispersión eeléctrica más generalizado es el del arco eléctrico, descubierto por Brodig.-





Bredig constató que cuando se establece un arco entre dos electrodos metálicos convenientemente elegidos , fulgurando en el seno de un líquido poco conductor como el agua pura, se forman hidrosoles metálicos.-

El dispositivo ideado por Bredig es ilustrado por la figura adjunta. El agua que desempeñará el rol de face externa en el hidrosol, es contenida por un recipiente colocado dentro de una vasija con hielo.-
La diferencia de potencial a emplear es variable con el

el metal a dispersar, pudiendo estar comprendido entre 40 y 110 volts; correspodiendo una intensidad de corriente de 7 a 15 amperes.-

Los electrodos metálicos deben tener de 4 a 5 milímetros de diámetro.-

El único inconveniente del método consiste en la dificultad de mantener fijo el arco durante todo el tiempo necesario para preparar el hidrosol, lo que obliga a emplear arcos intermitentes.-

En ciertos casos, este método de dispersión exige dispositivos especiales, cuando por ejemplo. el metal a dispersar es líquido como el mercurio.-

Bary ha resuelto esta dificultad, en sus aparatos , basados en el principio de la extricción electromagnética, que se produce por el pasaje de una corriente eléctrica en una vena líquida conductora.-

En resumen, el método del electro dispersión de Bredig permite obtener resultados muy interesantes mediante dispositivos muy simples; sin embargo solamente es aplicable en la preparación de hidrosoles, no pudiendo emplearse cuando se trate de obtener soles en que la face externa sea diferente del agua. puesto que en esos casos se observa la descomposición de las substancias y la formación de carbón.-

---

Estudiaremos ahora los métodos de peptonización química, aún cuando sean muy pocos los hidrosoles suspensoides suscetibles de ser preparados por estos métodos en condiciones simples.-

Schneider ha preparado hidrosoles metálicos tratando una aleación de plata, oro y estaño por el ácido nítrico concentrado caliente; se obtiene así una masa negruzca que lavada cuidadosamente con agua, se disuelve en el agua amoniacal dando un líquido admirablemente coloreado de rojo púrpura debido a la dispersión coloidal del oro.-

Spring ha podido preparar sulfuros metálicos al estado coloidal haciendo burbujear hidrógeno sulfurado en una suspensión de sulfuro recientemente preparado y bien lavado.Ha sido posible obtener por este procedimiento hidrosoles de sulfuro de cobre, sulfuro de cadmio y sulfuro de mercurio.-

---

La preparación de soluciones coloidales por el método de condensación está basada exclusivamente en el empleo de procesos químicos.-

---

Hasta ahora solo ha sido posible obtener la codensación molecular por medios químicos, no conociéndose en la actualidad ningún método físico o mecánico que permita aglomerar las moléculas y formar micelas.-

Entre los procedimientos químicos de condensación pueden distinguirse los métodos por reducción, por oxidación y por hidrolisis.

La condensación por reducción permite obtener soles metálicos y en particular de metales nobles. Este procedimiento de preparación de las suspensiones coloidales es desde el punto de vista cronológico, el más antiguo de todos y su utilización se remonta a la alquimia, habiendo sido la base para la preparación del aurum potabile, suspensión coloidal de oro que hacen referencia escritores del siglo XVII.-

Entre los procedimientos de condensación por reducción, el método de Zsigmondy ha sido el más estudiado.-

Este procedimiento permite establecer en tal forma las condiciones experimentales, que hace imposible determinar a priori el grado de dispersión a que se puede llegar.-

B)- Preparación de soluciones emulsoides.- Estas soles se preparan generalmente por hidrolisis, estando basados los métodos de preparación en la descomposición de las sales metálicas en óxidos de hidróxidos y ácidos correspondientes.-

Es posible preparar por hidrolisis y de un modo muy sencillo, un hidrosol de hidróxido férrico, para ello basta calentar una solución muy diluída de cloruro fperrico hasta la temperatura de 70º. A partir de la temperatura de 27º, se observa que el color del líquido cambia, haciéndose más obscuro. Al finalizar la experiencia es posible demostrar la existencia del hidrosol, haciéndola atravezar por un rayo luminoso, con lo que se hará perceptible el fenómeno de Tyndall, el que ponía en evidencia la existencia de las partículas en suspensión.-

---

Las soluciones coloidales tienen por característica su estabilidad -
Los emulsoides son más estables que los suspensoides

Cápitulo III

El oro coloidal.-

Desde hace mucho tiempo se conocen soluciones coloidales de oro metálico; así por ejemplo el vidrio rubí fué obtenido por Kunkel en 1679 y la púrpura de Cassins es conocida desde el año 1685.- En estos productos, el oro metálico se encuentra bajo la forma coloidal, sin embargo la verdadera naturaleza de sus coloraciones ha sido descubierta posteriormente.-

El primero en preparar hidrosoles de oro casi puros fué Faraday quién en 1857 al agregar a soluciones diluídas de cloruro de oro, soluciones de fósforo en éter o en sulfuro de carbono obtuvo líquidos más o menos turbios, cuya coloración aparecía unas veces púrpura, violeta o azul.- Aún cuando Faraday no pudo reconocer la relación entre estas pseudo soluciones y otros hidrosoles, por haber sido establecido la designación de solución coloidal, con posterioridad a sus trabajos, dió una prueba cualitativa de que los colores azul y rojo eran debidos a la presencia del oro metálico y no a una combinación química. Para ello sometió las soluciones a la luz solar y observó que presentaban en mayor o menor grado una dispersión difusa que tomaba algunas veces el color del oro metálico.-

Faraday no realizó el análisis cuantitativo del precipitado obtenido por sedimentación de estas soluciones.-

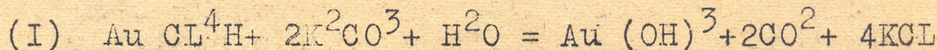
Preparación del oro coloidal.-

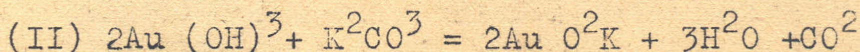
1er. procedimiento. Método al formol.-

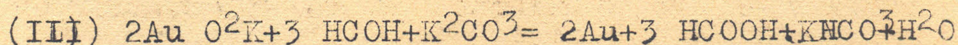
Se calientan hasta la ebullición 120cc de agua bidestilada obtenida empleando un refrigerante de plata. Durante el calentamiento se agregan 2.5cc de una solución al 6% de clorhidato de cloruro de oro ($Au\ CL^4H.\ 4H^2\ O$) y 3.5cc de una solución de carbonato de potacio 0.18N.-

Despúés de la ebullición se agrega por pequeñas porciones y agitando con una varilla de vidrio, 4cc de una solución diluída de formol (o.3cc de formol en 100cc de agua). A los pocos segundos se produce la reacción tomando el líquido una coloración rojo intensa.-

Según Naumoff las reacciones se desarrollan del siguiente modo:


(I) $Au\ CL^4H + 2K^2CO^3 + H^2O = Au\ (OH)^3 + 2CO^2 + 4KCL$


(II) $2Au\ (OH)^3 + K^2CO^3 = 2Au\ O^2K + 3H^2O + CO^2$


(III) $2Au\ O^2K + 3\ HCOH + K^2CO^3 = 2Au + 3\ HCOOH + KHCO^3 + H^2O$

La existencia de las reacciones (I)y(II) ha sido demostrada por el desprendimiento de anhidrido carbónico que se produce durante la ebullición.-

Los hidrosoles de oro obtenidos por este procedimiento tienen coloraciones variables entre el rojo y el rojo púrpura, son de gran estabilidad y sus partículas son por lo general visibles al ultramicroscopio.-

Para obtener dispersiones muy finas conviene disluir la mezcla reductora al $\frac{5}{100000}$ % y luego concentrarla por ebullición.-

Aún cuando los hidrosoles de oro preparados al formol tienen una estabilidad muy grande, el procedimiento tiene la particularidad de ser extraordinariamente sensible a las trazas de impurezas, que no pueden ser dosificadas analíticamente.

Si se trabaja con agua que no sea absolutamente pura se obtienen en lugar de hidrosoles rojos, hidrosoles violetas O azules muy turbios, Se supone que esto se deba a la presencia de substancias que disminuyen el número total de gérmenes presentes por unidad de volumen, y por lo tanto se forma un limitado número de partículas coloidales cuyo tamaño aumenta rapidamente, obteniéndose así un grado de dispersión del oro, relativamente bajo.-

2do. Prodedimiento - Método de Faraday.-

La preparación de hidrosoles de oro muy divididos puede realizarse por el método al fósforo, deducidos de los trabajos de Faraday. Para ello se agregan algunas gotas de solución saturada de fósforo en éter, a una solución de cloruro de oro alcalinizada en la forma que se detalló en el procedimiento al formol.-

Después de unas horas dereposo la mezcla se colorea generalmente de marrón (algunas veces de azul o negro), luego pasa poco a poco al rojo y al cabo de 24 horas se obtiene una dispersión coloidal de oro homogénea, en la que no es posible percibir ninguna paticula ultramicroscópica. Muy a menudo sucede que la solución no presenta siquiera fenómeno de Tyndall.-

Es posible obtener rapidamente la coloración roja haciendo hervir el líquido.-

Se puede expulsar el éter mediante una ebullición lenta y oxidar el fósforo haciendo burbujear aire en el seno de la solución, sin que se altere el hidrosol. Las dimensiones de las partículas coloidales contenidas en los hidrosoles preparados por este método (1 a 5 $\mu\mu$) inferiores a las de las contenidas en las soluciones de oro obtenidas por el método al formol (10 a 40 $\mu\mu$).-

3er. Procedimiento.- Método de los gérmenes.

Se pueden también preparar soluciones coloidales de oro introduciendo en el seno de una solución de cloruro de oro, 3o 4 cc de la solución preparada por el procedimiento al fósforo, com lo que se obtiene un hidrosol rojo de coloración muy pura.-

La función del líquido de siembra, reposa, como su nombre lo indica, en que las prtículas coloidales de oro actúan del mismo modo que los gérmenes cristalinos, constituyendo centros de cristalización sobre los que se aglomera el oro reducido.-

El éxito de la preparación depende fundamentalmente de la pureza de los productos empleados que deben estar excentos de toda substancia que pudiera constituir un " veneno " para los gérmenes, anulando la acción de los amicrones de oro.-

El agua a emplearse deberá ser muy pura, destilada sobre permanganato y condensada en un refrigerante de oro.-

Otros prodedimientos.

Después del descubrimiento de las soluciones coloidales de oro, se han propuesto diversos métodos para su preparación por vía química, sin embargo no se ha ideado ningún procedimiento esencialmente nuevo.-

Mencionaremos el empleo de reductores tales como la hidrazina (Guthier), del óxido de carbono (Donan), etc, gracias a estos procedimientos se ha podido impedir la formación de coloides protectores.-

Prueba de la naturaleza metálica del oro coloidal.-

Mientras que Faraday trató de deducir la naturaleza metálica de las dispersiones de oro, mediante investigaciones cualitativas, se ha obtenido la evidencia del carácter metálico de los hidrosoles preparados al formol, analizando directamente el precipitado formado tratando el hidrosol por una solución de cloruro de sodio.-

El precipitado se recogía en un filtro de amianto y despúés de desecado se calentaba al rojo en una corriente de anhidrido carbónico.-

Se analizaba el gas después de pasar por el tubo de calentamiento, siendo absorbido el CO^2 por una solución de potasa; mientras que el oxígeno era absorbido por el ácido pirogálico y el fósforo, con lo que el volumen de gas no absorbido por la potasa solo disminía en un décimo, quedando como residuo nitrógeno.-

La relación entre los volúmenes de óxigeno y nitróge-

no demostraba que estos dos gases provenían de aire absorbido y por consiguiente se ponía en evidencia la ausencia de un precipitado de óxido de oro (Au^2O ,óxido inferior del oro), el que al descomponerse hubiera desprendido óxigeno que habría sido absorbido por el ácido pirogálico.- (oxiduls)

De aquí resulta que el cuerpo precipitado de los hidrosoles, es simplemente oro metálico.-

Coloración de las soluciones coloidales.-

Una característica interesante de las soluciones coloidales es la de presentar una coloración que podríamos denominar " imprevista ".-

La mayor parte de las sales metálicas tienen un color que se puede prever teniendo en cuenta las características del ácido o de la base. Así los cromatos son amarillos, los permanganatos violetas; las sales de niquel verdes, las de cobre azules, etc. No se puede deducir una ley general, porque hay excepciones, pero sin embargo, la tendencia general no es dudosa.-

Por el contrario, las substancias coloidales tienen coloraciones muy contradictorias: el hidrato férrico coloidal es rojo obscuro, mientras que las sales férricas son violeta pálido al estado sólido y amarillentas al estado de disolución. A pesar de ser las soluciones de ferrocianuros y sales férricas, de coloración amarillenta, el ferrocianuro férrico coloidal (azul de Prusia) es de un color azul intenso.-

Igualmente el ferrocianuro de cobre es rojizo, color opuesto al de las sales de cobre; el de uranio es rojo-marrón, mientras que las sales de uranio son amarillas.-

El oro preparado a finas hojas es de color verde, sus sales son amarillas, mientras que sus hidrosoles pueden ser rojos violetas o azules.-

La plata en hojas es azul por transparencia, sus sales son incoloras, mientras que al estado coloidal puede presentarse roja, amarilla o azul.-

En todos estos casos, se puede decir que la coloración observada es absolutamente imprevista.-

Por otra parte, los espectros de absorción se presentan también en forma diferente. Los de las sales cristaloides están compuestos generalmente por un cierto número de bandas perfectamente nítidas y algunas veces estrechas. Por el contrario los espectros de absorción de los coloides contienen muy frecuentemente una sola banda, muy ancha, que puede sobrepasar la mitad del espectro. Por ejemplo, el espectro de absorción de lo

... sulfuros negros coloidales, cubre todo el espectro visible y desborda hacia las dos regiones externas.-

Los caracteres de coloración tienen, desde el punto de vista teórico, una gran importancia. Es sabido que de acuerdo con las ideas actuales sobre la constitución de los cristales, el color de un cuerpo es en general el de los radicales o iones que lo constituyen; así por ejemplo, todos los cromatos son amarillos, porque contienen el radical ($Cr\ O^4$) y su espectro de absorción es el de este radical.-

El hecho de que las substancias coloidales tengan una coloración diferente de la uqe les corresponde al estado cristaloide, demuestra que no están formados por los mismos radicales.-

Por consiguiente, cuando se forma un coloide de coloración contradictoria, a expensas de los cristaloides, es posible afirmar que los radicales de estas dos sales han sufrido una modificación al constitui r el coloide; modificación, cuya naturaleza es aún desconocida, suponiéndose que en muchos casos esté ligada a una condensación.-

De modo que, los coloides de coloración contradictoria, tienen una constitución fundamentalmente diferente de la de las sales cristaloides correspondientes.-

Entre las hipótesis que es posible hacer al respecto, una de las más simples consiste en admitir que los coloides son en realidad asimilables a complejos; puesto que la coloración de un complejo es diferente de las de los cuerpos que lo constituyen. Por ejemplo, la formación del azul de Prusia podría ser atribuída a la formación de un complejo entre el ión $Fe(CN)^6$ y el Fe ; siendo iones del complejo de coloración azul.-

Esta hipótesis no es aplicable a los sulfuros, los que por lo general tienen al estado coloidal el mismo color que bajo la forma cristal y como es sabido, en esta última forma se encuentran constituídos por iones simples.-

Aún cuando se puede aceptar como plausible la hipótesis que se acaba de exponer, para explicar las coloraciones de algunas substancias coloidales, por lo general emulsoides, es difícil generalizarla al estudio de los suspensoides, especialmente a algunos tales como los hidrosoles metálicos. En estos casos el fenómeno parece ser de índole puramente físico, como veremos enseguida.-

Considerando del punto de vista físico, el color de los suspensoides resulta de dos fenómenos. Por una parte, los gránulos coloidales presentan, como todos los cuerpos, la absorción selectiva, es decir, que al interceptar el pasaje de un rayo lumino-

so compuesto (luz blanca, por ejemplo), tienen la propiedad de debilitar ciertas radiaciones de longitud de onda perfectamente determinada. Por otra parte, dada la pequeñez de los gránulos con repecto a la longitud de onda, se produce la difusión lateral de cierta cantidad de luz. Como esta difusión es igualmente selectiva, coloides diferentes difundirán radiaciones de longitud de onda diferente.-

Este es el segundo factor que interviene en el color de un coloide, y precisamente es esta la razón, por la que un gran número de coloides presentan dos coloraciones según se les observe por transparencia o por reflexión.-

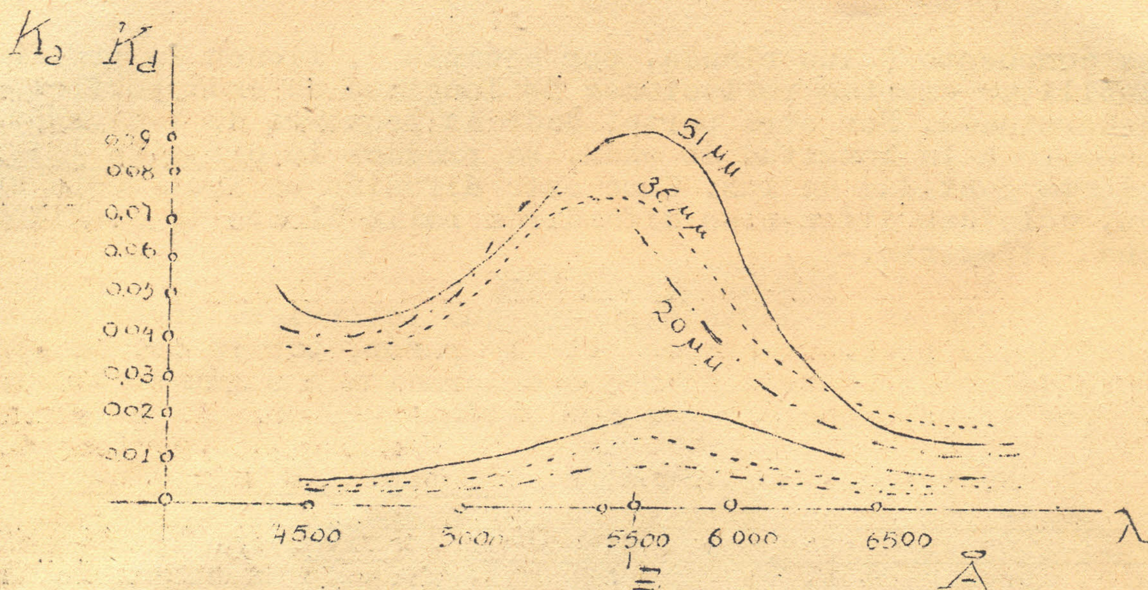
En primera aproximación, la absorción selectiva engendra el color por transparencia, mientras que el color observado por reflexión es debido a la difusión selectiva. Igualmente, en primera aproximación, el color de reflexión es amenudo complementario del observado por transparencia.-

La coloración de los hidrosoles de oro.-

La coloración de las soluciones coloidales de oro puede ser roja violeta o azul, observándolas, por transparencia.- Las partículas de las soluciones rojas son verdes y las de las azules presentan una coloración variable entre el amarillo y el marrón rojizo. Los hidrosoles violetas contienen mezcladas las partículas de ambos tipos.-

En las soluciones rojas y rojo-púrpura el máximun de absorción se encuentra en las vecindades de la línea E del espectro (raya del Fe-5269 A°). En los hodrosoles azules este máximun se encuentra desplazado hacia el rojo,; la banda de absorción es más ancha y la luz reflejada por las partículas parece amarilla o marrón.-

En la figura siguiente deducida de las investigaciones de Steubing, puede observarse que la cantidad de luz irradiada por las partículas es tanto menor cuanto sus dimensiones son más pequeñas.-



Ka y Kd coeficientes de absorción y difusión(Rayleigh y Mie

$$K_a = N V \frac{6\pi n_o}{\lambda'} I_m \left[\frac{n_o^2 - n_1'^2}{2n_o^2 + n_1'^2} \right]. \qquad K_d = N \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda'^4} \left[\frac{n_o^2 - n_1'^2}{2n_o^2 + n_1'^2} \right]^2$$

N= nº de partículas por mm^3- - - V= volumen de una partícula
λ= longitud de onda en el agua - -n_o = índice de refracción del H^2O
n_1' = índice de refracción complejo del Au.

Mientras que lo líquidos que contienen partículas de 20μμ a 36μμ tienen una absorción casi igual, tienen diferencias importantes en la intensidad de la irradiación emitida.- Para 20 esta intensidad es muy pequeña y para partículas de 2 a 4μμ es inferior al límite de medidas.-

Las curvas de emisión son semejantes, cualquiera sea el tamaño de las partículas y sus ordenadas son proporcionales al tamaño de las mismas.-

Una de las propiedades características de los hidrosoles rojos de oro, es la de tomar una coloración azul al coagular.-

El cambio de coloración proviene de la aglomeración bajo forma de copos, de un cierto número de partículas que reflejan el verde, mientras que el complejo obtenido difunde luz marrón.-

La variación del color no puede explicarse por el solo hecho de que las partículas aumenten de volumen, puesto que

se produce siempre que los amicrones o submicrones se aglomeren. En el primer caso el complejo formado puede, pequeño amicroscópicamente, tener una masa centenares de veces menor que la partícula roja más grande.- Sin embargo este complejo emite luz marrón y el líquido que contiene estas partículas parece azul.-

Adsorción del oro coloidal por la alúmina.-

El oro coloidal posee la interesante propiedad de ser adsorbido por diversas substancias, como si se tratara de un colorante disuelto. Esta propiedad depende menos de la superficie de metal disperso que del grado de dispersión; proviene de la pequeñez de los ultramicrones y de su enorme número.-

Un ejemplo de esta propiedad lo constituye la adsorción del oro por el hidróxido de aluminio coloidal (hidrogel de alúmina)

Si se agita una solución coloidal de oro con esta substancia, los coágulos de ella adquieren casi instantáneamente una coloración roja más o menos intensa, produciéndose al mismo tiempo la decoloración completa del líquido que sobrenada.-

Algunos precipitados cristalinos muy finos, tales como el carbonato de calcio, el carbonato de estroncio y el sulfato de bario tienen también la misma propiedad de adsorber el oro coloidal.-

Capítulo IV

Estabilidad y coagulación de las soluciones coloidales.-

Una de las características más singulares de las suspensiones de materia finamente dividida consiste en el hecho de que las partículas individuales permanecen aisladas en ciertas condiciones, mientras que en otras circunstancias se aglomeran en forma de agregado más o menos voluminosos.-

En el primer caso la velocidad de sedimentación es muy lenta y la suspensión puede, aunque se encuentre avanzada su decantación, recuperar su estado inicial, bajo la influencia de perturbaciones mecánicas. En el otro caso, las partículas decantan rápidamente sin poder, por lo general recuperar su estado inicial.-

Esta particularidad presenta un gran interés teórico y práctico y ha sido objeto de un número considerable de investigaciones.-

Una suspensión que experimenta el fenómeno de la coagulación presenta una serie de transformaciones perfectamente definidas. Al principio, las partículas solo pueden percibirse mediante el ultramicroscopio, sin embargo su presencia puede ponerse de manifiesto mediante el fenómeno de Tyndall. Luego aparecen partículas más voluminosas en grupos aislados; estos conglomerados están constituídos por lo general por un cierto número de partículas pequeñas, adheridas unas a otras, pero que conservan su forma indivdual. Finalmente, los conglomerados decantan más o menos rapidamente y se depositan en el fondo del recipiente, constituyendo una masa sólida sobre la cual sobrenadará el líquido perfectamente límpido.-

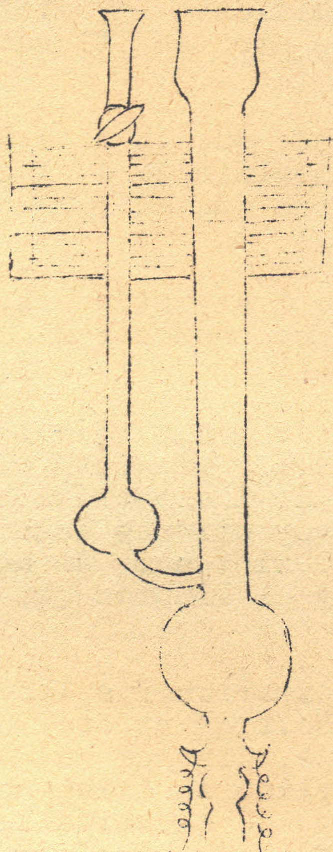
La coagulación necesita, como todos los cambios de estado de los coloides, un cierto tiempo para llevarse a cabo. Como la velocidad de coagulación varía considerablemente con las condiciones experimentales, no puede ser definida en función de variables tales como la concentración, tiempo, temperatura, etc. Sin embargo, existe un procedimiento irreprochable desde el punto de vista teórico para la medida de coagulación el que consiste en determinar las curvas de velocidad de variación del tamaño y de la impregnación de los gránulos durante la coagulación.-

Un método particurlamente exacto es el de numeración ultramicroscópica de las partículas contenidas en un volumen dado de solución durante la coagulación. Un procedimiento más sencillo consiste en determinar la coagulación desde el punto de vista cinético, observando la sedimentación de un sistema coagulado.-

---

Si se llenan las dos ramas de un tubo en U con dos líquidos de densidades diferentes, las alturas de las columnas líquidas estarán en razón inversa de las respectivas densidades.- Si la densidad de uno de los líquidos varía, la diferencia de nivel de los líquidos también variará, hasta anularse cuando ambos tengan el mismo peso específico. Una variación análoga se produce cuando la parte superior de un sistema en vías de coagular se empobrece de gránulos.-

Este principio ha sido utilizado por Wiegner, al idear su coagulómetro de dos ramas, el que está constituído por un gran tubo en U de 1m30 de longitud y de la forma indicada en la figura.- El tubo estrecho, denominado tubo de comparación tiene 3mm7 de diámetro y está provisto de una llave en la parte superior y de una ampolla en la parte inferior, la que mediante un estrangulamiento se encuentra soldada al tubo de sedimentación el que tiene en su parte inferior una ampolla provista de un grifo de descarga.-



Las lecturas se efectuan en una escala graduada que comienza a 1m00 por encima de la comunicación de los dos tubos y termina a 1m30.-



$$\zeta = \frac{e(r_2 - r_1)}{D r_1 r_2}$$

$$e = 3 D r_1 \left(1 + \frac{r_1}{\delta}\right)$$

formación de un condensador alrededor de una partícula de coloide.

El aparato funciona del siguiente modo: se llena primeramente el aparato del líquido de comparación (agua destilada, por ejemplo) hasta la división 120. Se cierra luego la llave del tubo de comparación y se abre el grifo de descarga del tubo de sedimentación. De este modo se vaciará dicho tubo, mientras que el de comparación quedará lleno. Se enjuaga y llena luego el tubo de sedimentación con el líquido a ensayar, hasta la división 115.-

Se abre entonces la llave del tubo de comparación y se observa el desplazamiento de los niveles de líquido en ambos tubos a intervalos de tiempo determinados por la velocidad de coagulación y por la precisión que se desea obtener.-

Estabilidad de las soluciones coloidales.-

Al observar una suspensión estable con el microscopio, se ve que las partículas en movimiento no se chocan, aún cuando se aproximen unas a otras.-

Sin embargo, agregando una substancia que precipite la suspensión, se observa que entonces chocan las partículas y se adhieren unas a otras.-

Se observa también, que las partículas unas veces se adhieren y otras se separan, lo que pone de manifiesto la existencia de una fuerza que tiende a retenerlas y de otra que tiende a separarlas.-

Si la fuerza de repulsión es más grande que la de cohesión o superior al momento de la cantidad de movimineto de las partículas, éstas permanecen separadas, mientras que se reunen en forma de conglomerado, en caso contrario.-

Es sabido desde hace mucho tiempo que las partículas,o sus superficies en contacto con los líquidos, se encuentran eléctricamente cargadas,-

Se supone que la fuerza de repulsión de las partículas es debida a la carga de las partículas ,la que las preserva de su contacto mutuo;en general, la gran mayoría de las teorías emitidas para explicar la estabilidad de las suspensiónes coloidales están basadas, de un modo u otro, en la existencia de una diferencia de potencial entre las partículas y el líquido que sirve de medio de dispersión.-

Sin entrar a detallar las numerosas experiencias llevadas a cabo por Lamb, Helmoltz,Hardy, Perrin, Mc.Taggart,etc, para poner de manifiesto esa diferencia de potencial, diremos que en la actualidad, la opinión más generalizada explica la existencia de esa carga eléctrica suponiéndola proveniente de la unión de una partícula con un ión.-

Coagulación de las suspensiones coloidales.-

Linder y Pincton han observado que dos suspensiones cargadas de signos contrarios se precipitan mutuamente si se las mezcla en proporciones convenientes.-

Estas observaciones han sido confirmadas posteriormente operando sobre un gran número de substancias.-

En general, las suspensiones de partículas cargadas con igual signo no se precipitan.-

---

Estos resultados experimentales han conducido a suponer que la coagulación sea un fenómeno eléctrico y que la aglutinación de las partículas sea la coscuencia de la neutralización de las cargas.-

Sin embrago, en realidad el fenómeno no es debido solamente a una simple neutralización eléctrica, puesto que el orden relativo de la coagulación de una serie de suspensiones positivas por una serie de suspensiones negativas no siempre es lo mismo.-

De cauerdo con la teoría de la estabilidad de los suspensoides coloidales mencionada anteriormente, la coagulación se producirá siempre que las fuerzas de atracción sobrepasen a las fuerzas de repulsión de las partículas dispersas.-

Respecto a la naturaleza de las fuerzas de atracción, los conocimientos actuales son aún muy inciertos, sin embargo la mayoría de los investigadores suponen que se trate de una tensión superficial o de un efecto capilar.-

La clasificación de las soluciones coloidales en suspensoides y emulsoides está perfectamente justificada desde el punto de vista de su sensibilidad a la acción de los electrolitos.-

Coagulación de los coloides suspensoides.-

La coagulación de los coloides suspensoides por los electrolitos se caracteriza por las cantiades extremadamente pequeñas de electrolitos que ella necesita. Los valores de precipitación son del orden de algunos milésimos de molécula gramo por litro de solución coloidal.-

Además tiene una influencia importante en este fenómeno, la valencia de los electrolitos coagulantes. Por lo general los iones polivalentes tienen un poder coagulante muy superior al de los iones monovalentes.-

Finalmente, el signo de la carga eléctrica del coloide tiene también una gran importancia en el proceso de coagulación. En el caso de coloides positivos es la valencia del anión la que determina el fenómeno y por el contrario en el caso de un coloide negativo es el catión el que juega un rol preponderante.

El fenómeno de coagulación varía también con las condiciones de preparación de la sol, con su grado de dispersión, su edad, su concentración, etc, algunas veces influye notablemente la temperatura.-
La coagulación se caracteriza además por ser un proceso irreversible.-

Coagulación de los coloides emulsoides.-

La coagulación de los emulsoides y sobre todo de los coloides impregnados, se caracteriza por el hecho de que exige cantidades de electrolitos notablemente superiores a las necesarias para la coagulación de los suspensoides.-

La causa principal de esta diferencia reside en la circunstancia de que el coagulante no solo debe conglomerar los gránulos para formar complejos más grandes, sino también deshidratarlos, es decir retirar una parte a lo menos del medio externo que se encontraba incorporado a ellos.-

La facultad de ciertos electrolitos de retirar el agua de los gránulos hidratados es una propiedad específica de diferentes sales.-

En un medio acuoso, la segunda parte del fenómeno, la aglomeración de los gránulos parece ser influenciada por factores eléctricos y eléctroquímicos; sin embargo en estos casos la carga eléctrica del coloide tiene una influencia menos decisiva que en el caso de la coagulación de los suspensoides. Así por ejemplo, las sales de albúmina, eléctricamente neutras, son precipitadas por sales neutras, por el alcohol, etc.-

Diferencias entre la coagulación y la precipitación.-

Desde el punto de vista experimental, la coagulación se prsenta como una separación del compuesto coloidal del disolvente. En los cristaloides es posible observar también separaciones de este orden: por ejemplo si se vierte H Cl en una solución concentrada de $Ba\ Cl^2$, la sal se separa. Del mismo modo al agregar alcohol al agua fuertemente azucarada, precipita el azúcar.-

Estas separaciones se explican por diferencias de solubilidad; podría creerse que los fenómenos observados sobre los coloides entran dentro de la misma categoría, sin embargo observando el fenómeno al detalle, se constatan diferencias muy importantes.-

Una primera diferencia reside en el hecho de que la coagulación de una sol es por lo general total; así por ejemplo, coagulando una sol de ferrocianuro de cobre, de coloración bien marcada, se obtiene un líquido absolutamente incoloro que contiene menos de un cienmillonésimo de cobre, mientras que el hidrosol inicial contenía alrededor de 5 grs.de cobre por litro.-

En los cristaloides el fenómeno es muy distinto: la precipitación del cloruro de bario por el ácido clorhídrico es solamente parcial, lo mismo que la del azúcar por el alcohol,en

el líquido queda siempre una cantidad apreciable de cloruro de bario o de azúcar.-

Por otra parte en los cristaloides la separación solo se produce operando con soluciones concentradas, mientras que en los coloides el fenómeno se lleva a cabo aún en soles muy diluídas.-

Otra diferencia entre la precipitación y la coagulación resulta de la naturaleza de los productos que es necesario emplear en ambos casos para obtener la precipitación.-

Una solución de sal marina o de cloruro de bario es precipitada por el ácido clorhídrico y no lo es por el ácido acético o el ácido bórico, ni por ningún cloruro soluble ni por una sal de sodio o de bario elegida al azar.- Por el contrario, muchas solucioens coloidales son precipitadas por cualquier sal. Así por ejemplo, un hidrosol férrico bien dialisado, es coagulado por todas las bases alcalinas o alcalinotérreas; por todos los carbonatos, boratos, y fosfatos solubles; por todos los sulfatos o cromatos; por todos los cloruros, bromuros y yoduros; por lo ácidos sulfúrico, fósforico y por una gran cantidad de otras substancias: en efecto es coagulado por todas las substancias que se le agreguen, con excepción de los cloruros férrico, crómico y por el H Cl, agregados en débil cantidad.-

No hay en este caso ninguna especificidad en lo que respecta a la sal precipitante.-

El hidrosol de sílice presenta propiedades análogas, lo mismo que el de oro.-

Todo esto nos aleja evidentemnete de los cristaloides y el fenómeno se presenta diferente de las reacciones químicas que se producen en el caso de precipitaciónes mutuas de cristaloides

Una tercera diferencia entre la precipitación y la coagulación aparece examinando las cantidades de reactivos necesarios para provocar la precipitación.-

Para precipitar un cristaloide se necesita una cantidad de reactivo equivalente ; en el caso de un coloide , por el contrario, la proporción de coagulante necesario puede ser ínfima.Así por ejemplo, algunas gotas de sulfato de cobre preciítan un volumen considerable de ferrocianuro de cobre; según Schultze, 1g de percloruro de hierro es suficiente para coagular 1Kgr de sulfuro de arsénico coloidal.-

Los coloides protectores.-

Cuando varios coloides se encuentran presentes en una solución, ejercen unos sobre otros una acción que se traduce por la modificación de su sensibilidad a la presencia de los electrolitos.-

Así por ejemplo, pequeñas cantidades de emulsoides confieren a un suspensoide una estabilidad notablemente superior.-

Algunos atribuyen la acción protectora de los emulsoides, a un aumento de viscosidad de la fase externa, sin embargo esta hipótesis se encuentra refutada por la circunstancia de que en muchos casos, cantidades extremadamentes pequeñas del coloide protector tienen una acción muy eficaz.
Una hpótesis más posible respecto a la forma como se lleva a cabo la acción de los coloides protectores, es la de que las partículas del emulsoide se disponen en forma de envolvente alrededor de los gránulos del suspensoide, la que aislando las partículas, las substrae a la acción de los coagulantes.-

Indice de oro.- importante

Gracias al cambio de coloración que se produce durante la coagulación de los hidrosoles de oro, este coloide conviene particularmente para poner en evidencia la acción de los coloides de protección, la que se puede hacer comparable impidiendo mediante la adición de ciertos coloides, el cambio de coloración provocado por los electrolitos.-

Se denomina índice de oro al número de miligramos de coloide portector exactamente necesario para impedir el viraje al violeta, de 10cc de hidrosol de oro de color rojo vivo. En ausencia del coloide., este viraje es provocado por 1cc de solución de Na Cl al 10%.-

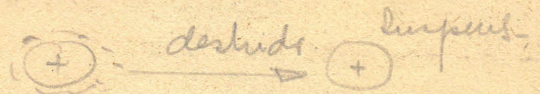
Para determinar el índice deoro de un coloide, se colocan en tres tubos de ensayo, 0,01cc, 0,1cc y 1cc del líquido a analizar y se agregan de una sola vez y agitando vigorosamente, 10cc del hidrósol de oro. Tres minutos después, se agregan en cada tubo 1cc de solución de Na Cl al 10%, Admitamos que solo en el primer tubo se haya producido cambio de coloración: la cantidad de coloide protector se encontrará comprendida entre 0,01 y 0,1cc.
Para tener una mayor aproximación, se repetirá la operación empleando cantidades de coloide más próximas: o,o1, 0,02, 0,03, etc, y de ese modo se llegará a determinar la cantidad exactamente necesaria para impedir el viraje.-

Los índices de oro varían mucho de un coloide a otro y por ello constituyen una característica de los coloides protectores, Este hecho se pone en evidencia examinando las siguientes cifras.-

Coloide.-	Indice de oro.-
Gelatina	0.005 - 0.01
Goma arábiga	0.15 - 0.25
Oleato de sodio	0.40 - 1.00
Dextrina	10.00 -20.00

———————— o ————————

Coagulación de suspensoides



neutr

neutraliz

agregando electrolito de carga contraria como Cl^- $SO_4^=$





deshid

Para estabilizar un suspensoide, se agrega trazas de un emulsoide (gelatina, goma, etc) (coloides protectores)



Capítulo V.-

Las emulsiones.-

En las soluciones coloidales y en las suspensiones, la fase dispersa está constituída por partículas extremadamente pequeñas de un cuerpo sólido o de una gel. Se ha reservado el nombre de emulsiones para las preparaciones en que la fase dispersa y el medio de dispersión están constituídos por substancias al estado líquido.-

Pueden por consiguiente considerarse a las emulsiones como dispersiones muy finas de un líquido en otro líquido.-

Las partículas dispersas están constituídas por glóbulos de dimensiones variables según los casos; pudiéndose obtener emulsiones estables cuyos glóbulos tengan dimensiones relativamente grandes con respecto a las dimensiones de las partículas coloidales.-

Así no es raro obtener emulsiones cuyos glóbulos tienen un diámetro superior al décimo de micrón.-

En general las emulsiones tienen propiedades muy semejantes a las de las soluciones coloidales; presentan una heterogeneidad óptica muy nítida, sus glóbulos se encuentran también cargados electricamente y bajo diversas influencias los glóbulos se unen provocando la ruptura de las emulsiones, fenómeno análogo a la coagulación de las soluciones coloidales.-

Basta agitar en el mismo recipiente dos líquidos insolubles, para formar emulsiones que por lo general desaparecen al cambio de un breve tiempo, separándose en dos capas los líquidos primitivos.-

La estabilidad de estas emulsiones es más prolongada cuando la proporción de la fase dispersa es inferior al 2% del volumen total. Así por ejemplo, el agua condensada en una máquina a vapor contiene a menudo cantidades muy pequeñas de aceites lubricantes emulsionados.-

Estas emulsiones extremadamente diluídas de aceite en agua, tienen una estabilidad muy marcada y ello se atribuye a la carga negativa, relativamente considerable (del orden de 0.05 volts) que poseen las gotas de aceite.-

---

Los agentes emulsificantes.-

Salvo la excepción correspondiente al ejemplo mencionado en el parágofo precedente, no es posible preparar emulsiones estables de dos líquidos puros, sin la intervención de una substancia extraña que se ha denominado agente emulsificante.-

La acción de los agentes emulsificantes ha sido objeto de muchas teorías , las que enumeraremos a continuación.-

Teoría sobre la emulsificación.-

Quinke y Donnan consideran que uno de los factores más importantes a tener en cuenta en la estabilización de las emulsiones es la disminución de tensiones interfaciales producidas por el agente emulsificanet. Así el agua, cuya gran tensión superficial tiende naturalmente a reunirla en una masa única de superficie mínima, al encontrarse dispersa en una emulsión tenderá a separarse formando una capa de superficie tan pequeña como sea posible.-

Toda substancia que agregada al agua tienda a disminuir su tensión superficial, disminuirá por consiguiente su tensión a separarse de una emulsión, aumentando por lo atnto la estabilidad de ésta.-

Banerift ha completado esta teoría, apoyándose en la proporción enunciada por Gibbs, según la cual, toda substancia que disminuye la tensión superficial de unlíquido que forme parte deuna emulsión, se concentra sobre las superficies de contacto de las dos fases. En virtud de esta concentración se forma una película alrededor de las gotas de las fases dispersa, la que evitando su coalescencia, impide la ruptura de la emulsión.-

---

Cuando se agita mecanicamente a dos líquidos parcialmente miscibles, de modo que uno de ellos se disperse en el otro bajo la forma de gotitas, se debe suministrar al sistema una cantidad de trabajo igual al producto del valor de la tensión interfacial por el aumento de superficie de contacto de los dos líquidos. Este trabajo puede ser considerable y como las emulsiones de dos líquidos son siempre inestables, la coalescencia de las gotitas pone en libertad la energía almacenada en el sistema.- ¿la que forma?

Hemos visto anteriormente que para estabilizar una emulsión es necesario agregarle una tercera substancia capaz de producir alrededor de las gotas de la fase dispersa, una película que impedirá su coagulación.-

Como el trabajo efectuado por la coalescencia de las gotas

disminuye, al disminuir la tensión interfacial, es indudable que un agente emulsificante que disminuya la tensión superficial, reducirá también la tendencia a la coalescencia de las gotas de la fase dispersa.-

Los jabones son agentes emulsificantes muy activos para los sistemas compuestos de agua y de un líquido aceitoso. Donnan ha demostrado que la disminución de tensión interfacial, que como hemos visto está ligado al poder emulsificante, aumenta con la importancia de la cadena de hidrocarburo.-

Los trabajos recientes de Laggmuir y Harkins han demostrado que las moléculas de jabón tienden a orientarse sobre la película interfacial cuyo espesor puede llegar a las dimensiones moleculares; de acuerdo con esta orientación la cadena de la parafina se coloca del lado del líquido no polarvo aceite, mientras que la parte metálica permanece en el agua.-

---

Clasificación de las emulsiones.-

Las emulsiones más corrientes son las de " aceite en agua", entendiéndose por " aceite " a todo líquido que no sea miscible con el agua; también es posible preparar emulsiones de " agua en aceite ", en las que aceite constituye la fase contínua en que se encuentran dispersas las gotas de agua.-

La determinación del líquido que forman la fase dispersa depende del agente emulsificante, pudiéndose en ciertos casos modificarse el tipo de la emulsión alterándose la naturaleza del estabilizador.-

Así por ejemplo, una emulsión de aceite en agua estabilizada por la presencia de un jabón alcalino soluble en el agua puede ser transformado en una emulsión de agua en aceite mediante la adicción de una pequeña cantidad de cal que transforma al jabón alcalino en un jabón calcáreo insoluble en el agua, pero soluble en el aceite.-

De cauerdo con lo expresado anteriormente, los agentes emulsificantes serían substancias solubles en una u otra fase de la emulsión, que por ello, bajarían la tensión superficial de contacto de los dos líquidos, formando al mismo tiempo una película protectora que envolviendo las gotas de la fase dispersa, los impide reunirse por coalescencia.-

Como una gran parte de estas substancias son solubles en la fase acuosa de la emulsión. se pueden clasificar los agen-

El aceite emulsificante sería soluble en la fase

tes emulsificantes en dos categorías, según sea posible obtener por su intermedio emulsiones de tipo " aceite en agua " o del tipo " agua en aceite ".-

Los jabones alcalinos, los jabones de resina, la saponin los sulforicinatos, son emulsificantes de la primera categorí que pueden emplearse por ejemplo, en la preparación de las emulsiones bituminosas, obtenidas por dispersión del betún en el agua.-

Por otra parte, la lanolina, la resina de Dammart, el oleato de calcio, permiten obtener emulsiones estables de agua en aceite.-

Utilizando el oleáto de magnesio, soluble en el benceno, es posible obtener emulsiones muy estables de agua en benceno cuya composición puede llegar hasta el 90% de agua.-

Se emplean además como emulsificantes, alos cuerpos pulverulentos; cuando estos son mojados facilmente por el agua, favorecen la formación de emulsiones de aceite en agua; permitiendo por el contrario , obtener emulsiones de agua en aceite, cuando son más facilmente mojados por el aceite.-

Pueden obtenerse emulsiones del primer tipo utilizando l sulfuros básicos de hierro, de cobre, de niquel, de zinc y de aluminio. Mediante el empleo del negro de humo es posible obtener emulsiones concentradas y relativamente estables de petróleo en agua.-

Por lo general, cuando dos líquidos transparentes han sido emulsionados, se obtiene una mezcla de aspecto blanco lechoso; sin embargo, es posible obtener emulsiones perfectamente transparentes.-

La transparencia depende de los índices de refracción relativos de las dos fases líquidas. Si las dos fases tuvieran el mismo índice, no se produciría ni reflexión ni refracción y el sistema tendría una apariencia homógénea y un aspecto transparente; así por ejemplo, es posible obtener una emulsión completamente límpida dispersando la glicerina en una solución al 2% de oleato de calcio en tetracloruro de carbono.-

---

Reconocimiento del tipo de una emulsión.-

Para determinar el tipo a que pertenece una emulsión se utiliza corrientemente el método de la gota, propuesto por Briggs.-

Según este procedimiento, se coloca una gota de la emul-

sión a investigar, sobre la superficie del agua. Si la gota se mezcla inmediatamente con el agua , se trata de una emulsión de aceite en agua; en caso contrariose tratará de una emulsión de agua en aceite.-

Puede emplearse también en el mismo objeto el siguiente procedimiento ideado por Robertson y que amenudo se permite obtener indicaciones útiles.- Se tamizan sobre la emulsión, algunas partículas de un colorante soluble en el aceite, como por ejemplo el SudánIII. Si la coloración se extiende a toda la emulsión, el aceite constituirá su fase contínua y se tratará por consiguiente de una emulsión de agua en aceite; en caso contrario, se tratará de una emulsión de aceite en agua.-

La medida de la conductividad eléctrica permite también reconocer el tipo de una emulsión puesto que las emulsiones de aceite en agua contienen por lo general una conductivilidad muchom mayor que las emulsiones de agua en aceite.-

---

Preparción de las emulsiones.-

La preparación de las emulsiones consiste en principio en introducir una pequeña cantidaddel agente emulsificante en el líquido que constituirá el medio de dispersión, agregando luego en forma progresiva el líquido a dispersar, agitando continuamente con el fin de obtener glóbulos tan finos como sea posible, desde que de ello también depende la estabilidad de la emulsión, puesto que cuanto más pequeños sean los glóbulos dispersos, se hará sentir sobre ellos en menor grado la acción de la gravedad y por consecuencia serán menores las posibilidades de separación de los líquidos por decantación.-

Detrucción de las emulsiones.-

Del mismo modo que la industria prepara con distintos fines, un gran número de emulsiones, necesita amenudo disponer de medios para su destrucción, como sucede con las aguas de condensación de las máquinas de vapor, las que por lo general estan constituídas por finas emulsiones de aceites que las hacen impropias para la alimentación de las calderas. Los petróleos brutos contienen frecuentemente agua emulsionada en pequeñas proporciones, las que pueden llegar en algunos casos hasta el 50%; por tal motivo, la ruptura de la emulsión puede llegar a tener capital importancia en la industria del petróleo.-

La destrucción o " cracking " de una emulsión se obtiene eliminando las condiciones de estabilidad de la misma y para ello es necesario modificar química o fisicamente la naturaleza del agente emulsificante de modo de hacerlo inactivo.-

---

Agregando un ácido, a una emulsión estabilizada por medio del oleato de sodio, se transforma éste en ácido oléico, el cual no goza de propiedades emulsificantes.-

La adición de un agente emulsificante de tipo opuesto al empleado en la preparación de la emulsión puede también romperla; así por ejemplo, un jabón de calcio, es desde el punto de vista, el antagonista de un jabón de sodio.-

La adición del líquido que constituye la fase dispersa de la emulsión, puede también provocar ruptura.-

La coalescencia de las gotas de la fase disperas es frecuentemente facilitada por la adición de iones polivalentes de signo contrario al de la carga de las gotas. La acción de uncampo eléctrico puede también producir la coalescencia de las gotas de la fase dispersa de una emulsión, sobre este principio está basado el procediminento Coltrell para la eliminación de las gotas de agua dispersas en ciertos petróleos.-

La ruptura de las emulsiones puede también obtenerse por centrifugación o por calentamiento bajo presión, siendo este último procedimiento, empleado para la destrucción de ciertas emulsiones de petróleo.-

---

Referencias bibliográficas.-

Traité de Chimie Colloïdale - por Bogue.-

Les Colloïdes et L'Etat Colloïdale - por Boutaric.-

0

Capítulo VI.-

Geles.-

Cuando se hace coagular en condicones convenientes ciertas soluciones coloidales de substancias fuertemente hidratadas, se obtiene una masa voluminosa semi-sólida, comunmente conocida con el nombre de jalea (cuando no hay líquido sobrenadante), o un precipitado gelatinoso cuando queda una parte de la fase líquida.-

Así por ejemplo, cuando se agrega a una solución coloidal de hidrato crómico, una pequeña cantidad de un electrolito de anión polivalente tal como el sulfato de potasio, el hidrosol coagula, obteniéndose una jalea uniformemente transparente que contiene todo el líquido. Si se agrega el electrolito en exceso el fenómeno cambia, produciéndose la aglomeración rápida de las partículas coloidales con formación de precipitado voluminoso, traslúciod y gelatinoso que premanece en suspensión en la fase líquida.-

La jalea de óxido crómico puede ser transformada en un precipitado gelatinoso mediante la agitación, que destruye parcialmente la extructura homógénea de la jalea, permitiendo escapar a una parte del líquido.-

Las jaleas y los precipitados gelatinososo son dos tipos de geles. Las geles de hidratos tales como el de óxido de cromo, pierden su elasticidad y se hacen pulverulentas por desecación; estas geles se denominan geles rígidas para distinguirlas de las geles elásticas tales como la gelatina o el agaragar, que se caracterizan por su perfecta elasticidad, dentro de cierto límites y por conservar su elasticidad y cohesión al ser desecadas.-

Estructura de las geles.-

El estudio de la estructura de las geles, es un punto de actualidad, porque hay diferencias fundamentales entre las opiniones vertidas al respecto por sabios eminentes. Así Roberson, Proctor y Katz consideran a las geles como sistemas homogéneos de fase única constituídos por soluciones sólidas o semi-sólidas del medio externo de la solución coloidal, en el coloide respectivo. Otwald y Bancroft por su parte consideran a las geles como sistemas de dos fasesliquido-líquido; finalmente., la gran mayoría de los investigadores supone a las geles como constituídas por un sistema de dos fases líquido-sólido en el que existe un esqueleto o una red rígida permeable al líquido.-

---

Según Graham gel es la dis de un cuerpo sólido, líquido

La teoría de Ostwald según la cual las geles serían emulsiones de glóbulos más o menos deformados en un medio líquido, tiene en principio un punto objectable y es el de que no se conocen emulsiones que tengan las propidades de una gel.-

Es indudable que las geles minerales no pueden ser consideradas como emulsiones, sobre todo en los casos en que se ha podido poner de manifiesto la existencia de una red cristalina sólida.

Teniendo en cuenta la teoría cinética de los gases de Boltzmann que considera a las moléculas como partículas materiales perfectamente elásticas e incapaces de grandes deformaciones y las ideas de Vander Waals que supone que las propiedades de las moléculas son comparables a las de los sólidos, Zsigmondy supone que las partículas ultramicroscópicas de un sólido son también sólidas. Las propiedades líquidas de las geles ricas en agua se explican suponiendo que los ultramicrones se encuentren envueltos en agua y por ello tienen un cierto grado de libertad de movimiento.- Hastchek ha estudiado desde el punto de vista matemático la teoría de la emulsión y ha encontrado que es insostenible si se admiten las hipótesisi indispensables para el desarrollo del cálculo.-

La idea de que las geles son sistemas sólido-líquido, es la más antigua y parece ser la más satisfactoria de las tres teorías generales que se han propuesto.- Sin embargo existen diferencias de opinión considerables respecto a la naturaleza exacta de la estructura sólida que se supone retiene a la fase líquida. Algunos suponen que aquella se encuentra constituída por una substancia extensible, porosa y que el inflamiento se produciría al penetrar el líquido a los poros donde quedaría retenido por capilaridad o por atracción molecular. Las geles tendrían según esta hipótesis la extructura imbricada de una esponja.-

Bütschli y Van Bemmelen han criticado esta concepción suponiendo que la fase líquida es contenida en una estructura celular análoga a la de un panal; esta hipótesis parece haber sido sugerida por la estructura celular de los tallos de las plantas jóvenes, que retienen un porcentaje de agua relativamente grande y sin embargo poseen rígidez considerable.-

Por otra parte, las investigaciones llevadas a cabo por Bogue sobre geles de gelatina, le han llevado a la conclusión de que estas geles están constituídas por filamentos moleculares. Según este autor la fase dispersa de un hidrosol de gelatina estaría formada por moléculas ligeramente hidratadas o hinchadas, reunidas bajo la forma de cadenas cortas. Al enfriarse la gelatina, la longitud de lso filamentos aumenta, lo mis-

no que su poder de absorción por el agua, con lo que al disminuir la fase externa, se produce un aumento de viscocidad.-

La gel sólida se produce cuando el volumen relativo ocupado por los filamentos moleculares hinchdos,ha alcanzado a un valor tal que les impide desplazarse; además los agergados adyacentes fuertemente hinchados se adhieren unos a otros formándose un conglomerado compacto cuya rigidez depende de la cantidad relativa de líquido que existe en libertad entre los interaticios y de la cantidad de líquido fijado por la gelatina embebida.-

Mientras que en ciertos casos las partículas coloidales puedan poseer una característica fibrosa esncial que comunica al agregado por ellas constituído la estructura de una malla complicada en la que cada partícula se encuentra aislada, en otros casos las partículas se reunen en forma de haces o agregados orientados que tienden a formar parte de los filamentos o cadenas que a su vez constituyen una red de mallas. Esta característica parece esencial en algunas geles minerales que estudiaremos más adelante.-

Laing y Mc Bain consideran a la gelatinización del jabón como debida a la reunión de partículas coloidales que constituyen así una estructura fibrosa.-

Las partículas coloidales son semejantes en un jabón y en una gel; pero sin embargo hay una diferencia fundamental en ambos conglomerados, puesto que las partículas son independientes en el caso de un jabón, mientras que en el caso de una gel se reunen unas a otras para constituir la estrctura fobrosa.-

La formación de un gruno de jabón es un fenómeno análogo a la cristalización y distinto de la formación de una gel.-

Formación de las geles.-

Por hipótesis una gel está formada por miriadas de partículas ávidas de agua que se entrelazan unas a otras para formar una red que retiene al líquido. Por consiguiente una substancia podrá formar una gel siempre que se le precipite en cantidad conveninete bajo una forma muy dispersa y que las partículas absorban fuertemente al medio dispersante.-

La proporción de fase dispersa necesaria para obtner una gel consistente, depende de la disposición y dimensiones de las partículas, así como de su avidez por el líquido que consttuye la fase externa.-

---

A continuación estudiaremos los diferentes procedimientos de preparación de geles.-

a) Formación de geles por enfriamiento de una sol.- Ciertas substancias tales como la gelatina y el agar agar se inflaman en el agua a la temperatura ambiente y sólo son peptisadas para dar una sol, al elevarse la temperatura. Por enfriamineto de esta sol se produce una gel si la concentración es conveniente.-

Así por ejemplo, un hidrosol de gelatina al 1% sólo se gelifica a 10º y la gelificación no se produce por encima de 35º, sea cual fuere la concentración del hidrosol.-

b) Formación de geles concentradas.- Muchas sales dificilmente solubles que ordinariamente precipitan bajo la forma de cristales relativamente grandes, pueden depositarse, partiendo de soluciones muy concentradas, bajo la forma de una gel o de un precipitado gelatinoso. Como la única diferencia esencial entre una gel y un precipitado gelatinoso reside en la concentración seguida de eliminación parcial del líquido, que se observa en los precipitados, se admite generalmente que ambos tipos de geles tiene la misma estructura.-

Vn Weimarn ha preparado geles de substancias tales como el sulfato de bario, que precipitan habitualmente bajo la forma de cristales, mezclando soluciones muy concentradas (3 y 7N) de sulfato de manganeso y sulfocianuro de bario.-

Como no es esta la forma bajo la cual se producen ordinariamente las geles, su existencia es solamente temporal. Al mezclar soluciones muy concentradas que reaccionan para formar un precipitado insoluble, se forma un gran número de partículas relativamente pequeñas a causa de la extrema sobresaturación . Cada una de estas minúsculas partículas absorbe un poco de agua y como ellas se encuentran en contacto íntimo se forma una masa semisólida que retiene la totalidad de la fase líquida, formándose así una gel.-

Estas geles se desagregan por reposo, debido a que al agrandarse las partículas del precipitado se produce la expulsión del agua absorbida.-

c) Formación de geles por precipitación de soles.- Como para obtener geles es necesario que las partículas ávidas de agua se encuentren muy divididas, a primera vista parecería que el mejor método de obtención de geles consistiría en la precipitación de las substancias ávidas de agua preparadas bajo la forma de soluciones coloidales .-

Las numerosas investigaciones realizadas por Bogue res-

pecto a este método de preparación de geles se pueden resumir en los siguinetes términos:

Para que sea posible obtener una gel de una solución coloidal es necesario que la cantidad de precipitado formado sea suficiente y se produzca con una velocidad conveniente, sin agitación y en ausencia de substancias que ejerzan una acción disolvente o peptonizante.-

Si la concentración del coloide es muy baja, no se formará la gel, o en caso de formarse será muy poco consistente.- Si la velocidad de precipitación es demasiado grande, se producirá una contracción con formación de un precipitado gelatinoso en lugar de la gel.-

Conc. alta y pequeña vel. de precipitación

En algunos casos particulares es posible obtener geles partiendo de soluciones relativamente muy diluídas; así por ejemplo una gel consistente de óxido crómico puede contener solamente un 0.18% de $Cr^2 O^3$.-

d) Formación de geles por diálisis de soles.- Dialisando un hidrosol de arseniato de hierro peptonizada por el cloruro férrico, Grimaux obtuvo geles consistentes; esta misma observación fué confirmada y generalizad por Holmes, e igualmente el fenómeno fué observado por Bogue en sus investigaciones sobre el hidróxido crómico.-

Este método es posiblemente general y la formación de las geles se explica por la eliminación lenta y uniforme mediante la diálisis, del ión estabilisante del hidrosol.-

La precipitación de la solución coloidal se produce exactamente como si la absorción del ión estabilisante fuese compensad o neutralizada por la adición de un electrólito que contuviera un ión precipitante conveniente.-

e) Formación de geles por metástasis.- Según vimos anteriormente era posible obtener geles por precipitación de dos soluciones muy concentradas. Es imposible obtener geles mezclando soluciones diluídas de dos sales que precipitan inmediatamente, puesto que es imposible obtener la mixibilidad instantánea de ambas soluciones, necesaria para que se produzca la precipitación uniforme de toda la masa. Una de las partes precipita an tes de que la otra se haya mezclado a la solución precipitante y entonces se destruye la uniformidad característica de una gel Por otra parte la mezcla misma tiende a destruir la estructur de la gel.-

Vemos pues que las condiciones para obtener una gel par-

tiendo de soluciones diluídas serían las de uqe sea posible obtener la mezcla perfecta de ellas, antes del comienzo de su precipitado o coagulación. Estas condiciones no se cumplen habitualmente, sin embargo pueden realizarse en ciertos casos excepcionales en que las reacciones se producen muy lentamente a baja temperatura y su velocidad solamente se hace sensible mediante el calentamineto; tal es el caso de la formación de la gel de ferrocianuro de aluminio partiendo de la mezcla de soluciones al 10% de sulfato de aluminio y ferrocianuro de potasio. Para que se produzca en forma sensible la reacción es necesario elevar la temperatura después de haber obtenido la mezcla de las soluciones por agitación; pudiendo observarse que la aparición de la gel es instantánea en toda la masa y se pone en evidencia por el aumento considerable de viscosidad de la preparación primitavamente muy fluída.-

Propiedades de las geles.-

Inflamiento.-

La propiedad física dominante en la geles es su inflamiento. Practicamente todas las substancias que forman geles elásticas son susceptibles de inflamarse en un líquido conveniente ; así por ejemplo, la gelatina seca, la fibrina y el almidón se inflan en el agua a la temperatura ambiente, formando geles que peptonisándose a temperatura más elevadas se transforman en hidrosoles. Igualmente la álbúmina se infla en el agua y no en el alcohol, benceno, o éter. El caucho vulcanisado se infla en diferentes disolventes orgánicos tales como el benceno, tolueno, cloroformo y xileno, pero no en le agua.-

Aún cuando se han emitido numerosas teorías para explicar el fenómeno, no hay ninguna que explique en forma satisfactoria el hecho de que ciertas substancias sólo se inflen en determinados líquidos.-

El inflamiento de la gelatina es el que ha sido mejor estudiado, habiendóse encontrado que depende de numerosos factores entre los cuales cabe citar la concentración hidrogenónica, la adición de sales neutras y la temperatura.-

En igualdad de concentraciónhidrogenónica, hay diferencias marcadas en lo que respecta a la influencia de distintos ácidos y esto se atribuye a la acción de los respectivos aniones.-

Sinéresis.-

La sinéresis es un fenómeno inverso del inflamiento, consiste en la secreción de un líquido por la s geles inflamadas. El líquido segregado no es nunca el medio dispersante, sino que contiene la sol emulsoide correspondinete.-

Los conocimientos actulaes sobre la sinéresis son muy escasos y es corriente constatar que tratados dedicados al estudio de los coloides no mencionan siquiera el nombre.-

Reacciones químicas en medios sémisólidos.-

El estudio de reacciones químicas en las geles es posble gracias a la facilidad con que se difunden los electrolitos en los medios semisólidos.-

Los ensayos se efectúan por lo general, agregando un electrolito a una sol, la que luego se hace pasar por enfriamientoal estado de gel; entonces se vierte la solución del segundo electrolito sobre la gel y se observa el fenómeno que se produce al llevarse a cabo la difusión.-

Si se forma precipitado cristalino, los cristales, serán muchos más grandes y mejor formados que si se hubieran mezclado directamente las soluciones, puesto que al evitar la gel, la mezcla rápida de los electrolitos reaccionantes, evita la precipitación inmediata y por consecuencia la formación de partículas amorfas o de pequeños cristales.-

En ciertas condiciones, las reacciones en medios estratipicado semilíquidos pueden dar lugar a la formación de precipitados en lugar de grandes cristales. Este interesante fenómeno fué observado por primera vez por Liessegang quién obtuvo anillos concéntricos de cromato de plata, depositando una gota de nitrato de plata sobre una película de gelatina a la uqe se había agregado bicromato de potasio.-

Oswald explicó la formación de estos anillos suponiendo que el cromato de plata formado en la reacción, forma una solución sobresaturada de esta sal, la que difunde conjuntamente con el nitrato de plata hasta llegar a un punto en que produce un equilibrio metaestable que termina con la precipitación del cromato. Al repetirse el fenómeno, en forma sucesiva, aparecen las bandas regularmente espaciadas.-

Las precipitaciones periódicas de Liessegang han sido también estudiadas por Bradford quien supone que uno de los elementos reaccionantes es absorbido por el precipitado de cromato de plata, durante su formación y por ello se producen en la gel, zonas que están prácticamente excentas de electroli-

tos y en las que por consiguiente no se produce precipitación ~~del nitrato de plata.-~~ alguna al continuarse la difusión del nitrato de plata

Otros autores suponen que las precipitaciones periódicas son la consecuencia de un fenómeno osmótico; al contacto de la gota de nitrato de plata con la gel, se produce una película de cromato de plata, que actuando como una menbrana semipermeable, deja pasar el agua y no el nitrato de plata.-

En estas condiciones, la solución de nitrato de plata aumenta sucesivamente de concentración y por consiguiente aumenta su presión osmótica, hasta que en determinado momento, la presión vence la resistencia de la membrana, con lo que se produce la difusión del nitrato de platael que reaccionando nuevamente con la gel forma una segunda membrana semipermeable que interrumpe momentaneamente la difusión de este electrolito y por consiguiente la reacción en la gel.-

La abunadncia y variedad de las hipótesis emitidas para explicar la formación de los anillos de Liessegang, ponen en evidencia la complejidad del fenómeno.- Como ninguna de las teorías propuestas ~~no~~ tiene en cuenta todos los factores que intervienen en él, no hay todavía ninguna explicación completamente satisfactoria.-

La objección más importante que se hace a las teorías que se acaban de mencionar, es la de que no tiene en cuenta la naturaleza específica de la gel, la que indudablemente juega un rol importante, puesto que las formaciones periódicas de Liessegang sólo se desarrollan en ciertsa geles. Así por ejemplo, el cromato de plata produce anillos en geles de gelatina y no en el agar agar.-

Eligiendo convenientemente las substancias esvposible obtener zonas de precipitación cuya distancia sea del orden del micrón; así por ejemplo, por difusión de una mezcla de fosfato y carbonato sódico en gelatina que contenga trazas de nitrato de calcio, se obtienen estructuras cuyo aspecto y composición químicas se aproximan a las correspondientes al nácar.-

Este fenómeno estudiado por Leduc se aplica en la actualidad en la fabricación de perlas ~~de~~ nácares artificiales.-

Y

Corrector: Seda

Capítulo VII.-

Propiedades físicas de los sistemas coloidales.-

Heterogeneidad óptica.- Fenómeno de Tyndall.- La aparente homogeneidad de las soluciones coloidales desaparecen ante el examen microscópico, el cual pone en evidencia que estas están constituídas por gránulos muy pequeños dispersos en el seno del líquido o fluído que sirve de medio de dispersión.-

Si se llena una cubeta de cristal de caras paralelas, con una solución cualquiera y se hace atravesar por el seno del líquido un haz de rayos luminosos cilíndrico, dirigido por medio de una lente, normalmente a una de las caras de la cubeta, se obsevará sobre la cara opuesta a la de entrada de la luz, una mancha luminosa de forma circular, idéntica a la sección del rayo luminoso.-

Si en lugar de una solución colocamos en la cubeta una suspensión coloidal, la mancha luminosa circular que se observará en la cara de la cubeta opuesta a la de la entrada de la luz, será de diámetro mucho mayor que el correspondiente a la sección del rayo luminoso incidente.-

La experiencia pone de manifiesto que el rayo luminoso se mantiene cilíndrico al atravesar una solución y que se torna cónico al atravesar una suspensión coloidal o una sol.-

Este fenómeno denominado de Tyndall, se caracteriza además porque la luz al atravesar el seno del líquido ilumina todos los gránulos que encuentra en su recorrido, en forma semejante a como un rayo de sol ilumina las partículas de polvo contenidas en la atmósfera de una habitación.-

Por otra parte, el rayo luminoso que incide sobre la solución coloidal es parcialmente difractado, pudiéndose constatar que la luz difundida se encuentra polarizada rectilíneamente.-

Este fenómeno es general para todos los sitemas dispersos siempre que el índice de refracción del cuerpo disperso sea diferente del de las substancias que sirve de medio de dispersión

Como consecuencia de las investigaciones experimentales de Tyndall quedó comprobado que el fenómeno es tanto más nítido cuanto menor es el tamaño de las partículas dispersas y que la polarización es completa cuando las dimensiones de las micelas son pequeñas con respecto a la longitud de onda de la luz.-

El fenómeno de Tyndall ha sido objeto de miniciosos tra-

bajos teóricos de parte de Lord Raylcigh el que llegó a comprobar que la intendidad de la luz difundida es inversamente proporcional a la cuarta potencia de su longitud de onda y que la cantidad de luz irradiada por una partícula es proporcional al cuadrado del volumen.-

Ver al final

Esta difracción o difusión lateral de la luz por medio turbio, tiene propiedades partculares que impiden confundirlo con otro fenómeno, la fluorescencia, cuyo aspecto es muy parecido aún cuando en su origen sea escencialmente distinto.-

Si se coloca en una cuba de caras paralelas una solución líquida de una substancia fluorescente tal como la fluoresceína o la caseína, al hacer pasar un haz de rayos luminosos aparecerá una opalescencia lechoza debido al fenómeno de fluorescencia.-

La fluorescencia se diferencia del fenómeno de Tyndall en que la luminosidad es de una longitud de onda determinada, especifca para cada molécula y que se produce solamente por la acción de radiacciones de ciertas longitudes de onda, diferentes y más pequeñas que las correspondientes a las radiacciones emitidas por las moléculas.-

Por otra parte, la luz emitida por las substancias fluorescentes, es luz natural, mientras que la luz fidundida lateralmente por las partículas coloidales en el fenómeno de Tyndall se encuentra por lo común, parcialmente polarizada.-

Si las partículas coloidales que constituyen la fase dispersa, no tienen coloración propias y sus dimensiones son pequeñas con relación a las longitudes de onda de las radiacciones luminosas, es posible observar que la luz difundida lateralmente tiene un tinte azulado, mientras que la luz que ha atravezado la cuba, tiene una coloración rojiza.-

Esta característica del fenómeno de Tyndall es fácilmente apreciable operando sobre una solución obtenida vertiendo unas gotas de solución alcohólica de resina en el agua,.-
El medio así realizado difunde lateralmente una marcada luminosidad azul, mientras que interceptando los rayos luminoso después de atravesar la cuba, por medio de una pantalla, se obtiene una mancha roja.-

El fenómeno de Tyndall puede también manifestarse en los gases y se explica el color azul del cielo, como un efecto de la difusión de la luz. La atmósfera, iluminada por la luz del sol, difunde en todas direcciones la luz recibida, con tanto más intensidad, cuanto menor es su longitud de onda, a lo cual es debido el predominio del azul.-

---

Por le contrario, durante la puesta del sol, percibimos la luz emitida, debilitada en las radiaciones azules que han sido difundidas y ello explica el tinte rojizo que adquiere en estas condiciones la luz solar.-

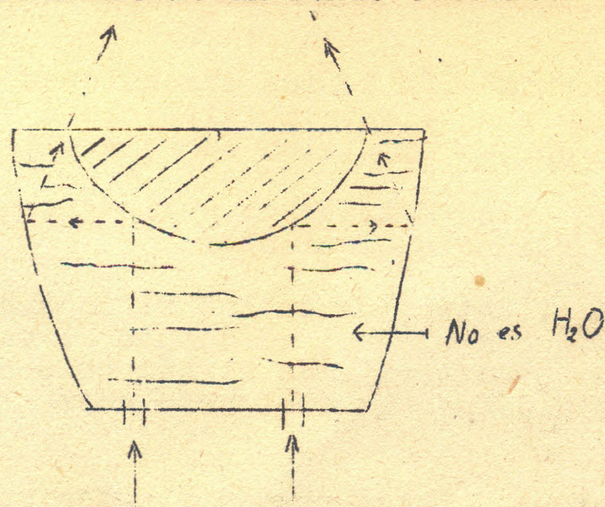
Dimensiones de las partículas coloidales. Ultramicroscopía.-

Las dimensiones de las partículas dispersas en las soluciones coloidales pueden variar entre 100 milimicrones (mμ) y las dimensiones moleculares. El límite de visibilidad de un cuerpo está fijado por la longitud de onda de la luz empleada para la iluminación; por lo tanto, serán unicamente visibles las partículas cuyas dimensiones sean de orden de magnitud superior al de la longitud de onda de la luz o sea mayor que 4.000 unidades Angströms, que corresponden a 400 mμ .-

Por consiguinete las partículas coloidales son invisibles aún cuando se las observe con los microscopios de mayor amplificación; habiendo sidò necesario crear un dispositivo especial el ultramicroscopio, para constatar su existencia.-

El ultramicroscopio está basado en el hecho de que un cuerpo de dimensiones inferiores a la longitud de onda de la luz, puede ponerse en evidencia como punto de irradación luminosa, si se ilumina fuertemente y se le observa sobre fondo obscuro.-

Por consiguiente, para realizar el ultramicroscopio bastó agregar al microscopio, un dispositivo especial que permitiera obtener una iluminación intensa de la preparación, observada sóbre un fondo obscuro.-



Siedentopf y Zsigmondy han inventado el dispositivo que ilustra la figura, el que se coloca debajo del porta-objetos

del microscopio, y consiste en dos blocks de cristal colocados simultaneamnete. Las superficies lateral e inferior de este sistema óptico, están recubiertas por una substancia opaca, en forma tal, que solo es posible la entrada a su interior, de una corona de rayos luminosos nocmales a la cara inferior (paralela al porta- objetos), los que reflejados en el interior del sistema, se proyectan sobre la cara superior en forma de un cono luminoso hueco, cuyo eje coincide con el del microscopio.-

De esta manera se obtiene una iluminación intensa de las partículas de la preparación, sin que penetre rayo luminoso alguno al interior del microscopio, cuyo objetivo viene a quedar dentro del cono obscuro limitado por el cono luminoso reflejado por el dispositivo condensador.-

También se utilizan en la técnica ultra-microscópica el condensador parabólico de Zeiss el condensador a espejo de Reichert, el codensador cardoide de Nachet, el concéntrico de Loitz, etc.-

La visibilidad ultramicroscópica depende en primer término de la potencia de la fuente luminosa utilizada; además está ligada a la diferencia entre el índice refractométrico del medio y el de las micelas coloidales.-

En la actualidad ha sido posible percibir como puntos luminosos a las imágenes de objetos de 4 milicrones de dimensión común.- mínima.-

---

Determinación de las dimensiones de las partículas ultramicroscópicas.-

Los métodos de determinación de las dimensiones de las micelas coloidales son muy numerosas. Esta multiplicidad de procedimientos permite presumir que su exactitud sea discutible.-

La clasificación de estos métodos es delicada, sin embargo se los puede agrupar del modo siguiente:

a).-Métodos directos, entre los cuales se encuentra el método ultramicroscópico, según el cual se deduce el volumen de las partículas coloidales sea determinado el número contenido en un volumen determinado, o midiendo la distancia entre las partículas.-

b).-Métodos indrectos.- Estos procedimientos son los más numeroso, entre ellos se encuentran en primer término los métodos basados en la ley de Stokes, observándose el proceso d sedimentación de las partículas, sea por sedimentación libre,

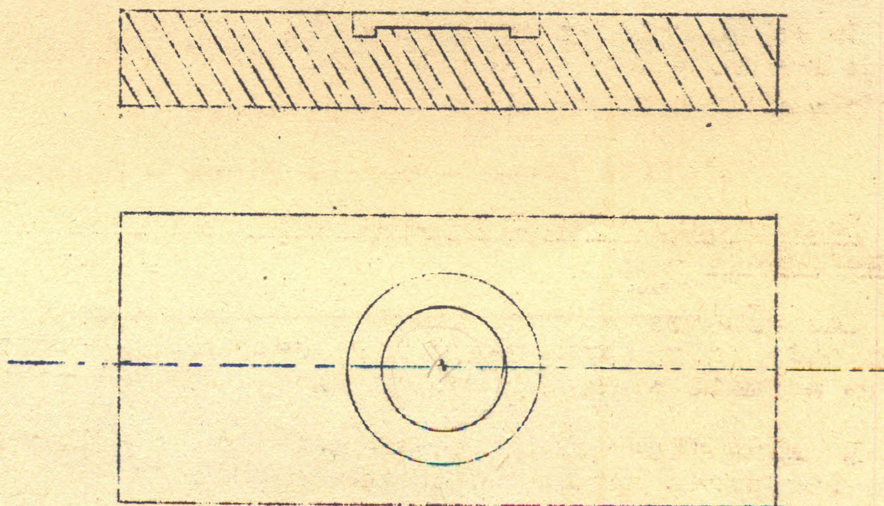
sea acelerando el fenómeno por la acción de un campo eléctrico (método de Burto) o por la acción de la fuerza centrífuga (método de la Ultracentrifugación de The Svedberg).-

Las dimensiones de las partículas pueden también determinarse, como veremos más adelante, midiendo la actividad de agitación del movimiento browniano y aplicando las fórmulas de Einstein y Smoluchowski.-

También pueden deducirse las dimensiones de las partículas, mediante un procedimiento nefelimétrico que permite medir la intensidad de la luz difundida por ellas.-

Por lo general los métodos indirectos comprenden técnicas esperimentales sumamente complicadas y exigen instalaciones y aparatos costosos.-

Estos procedimientos son suceptibles de nuevos perfeccionamientos y desde el punto de vista práctico los resultados obtenidos son sensiblemente iguales a los deducidos directamente por la observación ultramicroscópica.-



En el ensayo ultramicroscópico se efectuan las observaciones en una célula de cuarzo, indicada esquemáticamente en la figura, construída de tal modo que el volumen observado es de 0cc. 00025. Colocando una gota de la solución en el disco central, el líquido en exceso escurre hacia el espacio anular. En esta técnica es necesario dispones de un dispositivo de iluminación potente y uniforme, para hacer visibles a todas las partículas.-

Empleando la luz del arco eléctrico es posible ver las partículas de 15 milicrones de dimensión mínima, mientras que con la luz solar es posible llegar a apreciar partículas cuyas dimensiones mínimas son de 5 milimicrones. Las dimensiones se deducen mediante la siguiente fórmula:

$$l = \sqrt[3]{\frac{M}{d\,n}}$$

Siendo:

l, el lado de las partículas supuestas de forma cúbica.-

M, La masa de la substancia dispersa contenida en el volumen del líquido examinado.-

n, el volumen de partículas contenidas en el volumen de solución.-

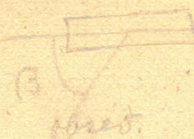
d, La densidad de la substancia dispersa.-

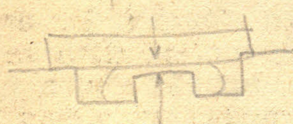
Referencias bibliográficas.-

Traité de Biocolloïdologie - por Kopaczewski.

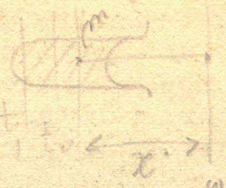
Chimie Physique - por Vlés.-

L'effet Raman - por L. Piaux - Technique Moderne - Marzo 1932.-











Capítulo VIII

El movimiento Browniano.-

Al observar con el microscopio, un fluído que contenga partículas de dimensiones pequeñísimas dispersas en él, se observa que las partículas están animadas de un movimineto rápido y desordenado; van y vienen, suben o bajan, sin alcanzar el reposo.-

Tal fenómeno denominado movimiento browniano fué descubierto por Brown en el año 1827, tan pronto como aparecieron los primeros objetivos acromáticos.-

El fenómeno no llamó entonces la atención de la Ciencia porque erroneamente se le comparó al movimineto que puede apreciarse a simple vista a los gránulos de polvo contenidos en la atmósfera de una habitación, al atarvesarla un rayo de sol.

Este movimiento, producido por las corrientes de aire que resultan de pequeñas diferencias de presión y temperatura del ambiente, es de características muy diferentes a las del movimineto browniano, desde que en dos partículas muy próximas pueden observarse analogías muy marcadas en las trayectorias, velocidades, etc.; mientras que en el movimiento browniano hay una independencia absoluta en el movimiento de dos partículas, aún cuando estas se encuentren a una diatancia inferior a su diámetro.-

---

Numerosas investigaciones experimentales han puesto en evidencia que el movimiento browniano, es independiente de la naturaleza de las partículas. Por otra parte, la agitación de éstas es tanto más acentuada , cuanto menor es su tamaño.-

Dos partículas de diferentes substancias dispersas en el mismo fluído, se agitarán con igual intensidad, siempre que sus dimensiones sean iguales.-

El movimiento browniano se produce en todos los fluídos y es tanto más pronunciado, cuanto menor es la viscosidad de éstos.-

Analizando estas particularidades, Wiener llegó a la conclusión de que la agitación que caracteriza al movimineto browniano, no tiene su origen en las partículas, ni en causa alguna, exterior al fluído; sino que debe ser atribuído a movimientos internos propios de este estado, los cuales siguen las partículas con tanto mayor exactitud, cuanto menores son sus dimensiones.-

---

Vemos pues, que el reposo aparente de un fluído en equilibrio, no es más que una ilusión debida a la imperfección de nuestros sentidos, correspondiendo en realidad a un cierto régimen permanente de violenta agitación desordenada.-

Esta es precisamente la concepción sugerida por las hipótesis moleculares, a las que el movimineto browniano parece confirmar-

A pesar de la forma seductora con que se presenta la hipótesis según la cual el movimineto browniano tiene su origen en la agitación molecular, aún no ha podido ser verificada en forma definitiva.-

---

Como cansecuencia de las investigaciones realizadas, se ha llegado a la conclusión de que el movimiento browniano puede considerase como perfectamente irregular, observando según una dirección vertical.-

Al estudiar el movimineto browniano se trató de deducir el valor de la velocidad media de agitación, siguiendo en lo posible la trayectoria de una partícula. Se llegó de este modo a valores de algunos micrones por segundo, al evaluar el movimineto de partículas de dimensiones del orden del micrón.-

Tales apreciaciones eran groseramente falsas, porque las taryectorias seguidas por las partículas son tan extraordinariamente complicadas y las varaiciones del movimiento tan rápidas y frecuentes, que es imposible seguirlas; siendo la trayectoria observada infinitamente más simple y más corta que la trayectoria real.-

Por tales razones la velocidad media aparente de una partícula, varía extraordinariamente en manigtud y dirección, sin tender a un límite cuando el tiempo de observación decrece, no siendo posible fijar, ni aún en forma aproximada una tangente en punto alguno de la trayectoria.-

Este es en realidad un caso de pensar que la ecuación del movimiento sea una delesas funciones contínuaz sin derivadas (como las de Weierstrass), que los matemáticos han imaginado y que equivocadamente se consideran como simples curiosidades matemáticas, dado que la naturaleza las sugiere lo mismo que a las funciones con derivada.-

Dejando a un lado la velocidad real, que no es medible y eludiendo las dificultades presentada por la trayectoria infinitamente complicada que describe una partícula en un tiempo dado, Einstein y Smoluchowski han definido como magnitud carac-

terística de la agitación del movimiento browniano, al segmento rectilinêo que une los puntos de partida y de llegada de una partícula, durante un tiempo determinado, t Dicho segmento es tanto mayor cuanto más intensa es la agitación.-

La experiencia ha demostrado que el desplazamineto rectilíneo es doble, cuando la duración de la observación es cuádruple y que es diez veces mayor cuando la duración de la observación se centuplica.-

Por consiguiente, la relacción $\frac{X^2}{t}$ (siendo X, el desplazamineto rectilíneo en el tiempo t) es constante para las partículas de iguales dimensiones dispersas en un fluído dado.-

La relación $\frac{X^2}{t}$ caracteriza pues a la actividad del movimiento browniano.-

---

Los estudios realizados sobre la cinética de los sistemas dispersos, independientemente por Einstein, Smoluchowski y Langovin, han llegado a resultados muy concordantes y se basan en dos hipótesis fundamentales: 1º) - en el movimiento browniano, la energía cinética de las partículas coloidales es igual a la energía cinética media de las moléculas del fluído y que sirve de medio de dispersión; 2º)- en el movimiento resultante de la partículas, la resistencia del frotamineto que se opone a su desplazamineto, está dada por la fórmula de Stokes.-

$$F = 6 \pi \eta . r v$$

La primera hipótesis permite introducir las constantes que figuran en la expresión de la energía cinética de una molécula mientras que la segunda, permite relacionar la velocidad de las partículas, supuestas esféricas, con su radio.

presion corresp a este vol.

Sea V , el volumen ocupado por la molécula gramo del fluído; P , su presión: m , la masa de cada molécula del fluído y v^2, el valor medio de los cuadrados de las velocidades de las moléculas.-

La energía media de agitación molecular es igual a :

(1)
$$E = \frac{1}{2} mv^2$$

Por otra parte, de acuerdo con la teoría cinética:

$$PV = RT = \frac{1}{3} \Sigma m \bar{v}^2$$? explicación de la [illegible]

o sea

$$RT = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2$$

Siendo N el número de moléculas contenidas en la mol-ecula gramo del fluído: luego:

$$mv^2 = \frac{3RT}{N}$$

Remplazando este valor en la expresión (1) :

$$E = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}$$

Las observaciones del movimineto browniano se efectúan según la dirección vertical, con el objeto de eliminar las perturbaciones producidas por la acción de la gravedad y poder considerar el movimiento, en estas condiciones, como perfectamente irregular. Se supone además que la energía apreciada en esta forma corresponde a la tercera parte de la energía total de agitación de las partículas.-

Considerando que la energía del fluído que sirve de medio de dispersión, haya sido trasmitida integramente a las partículas dispersas, la energía del movimiento observado, será indudablemente igual a :

$$\frac{E}{3} = \frac{1}{2} \frac{RT}{N}$$ energía observada verticalmente

Por consiguiente, si se designa por $\frac{dx}{dt}$ a la velocidad de una partícula proyectada sobre un plano horizontal se tendrá :

$$\frac{1}{2} M\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2} \frac{RT}{N} \quad \therefore \quad M\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{RT}{N}$$

Siendo M, la masa de la partícula dispersa.-

Ahora bien, de acuerdo con la ley de Stokes, la fuerza de frotamineto que se opone al movimineto de una partícula supuesta esférica y de radio r , animada de una velocidad v en el seno de un fluído de viscosidad η , es igual a :

$$F = 6\pi\eta r v$$

o sea

$$6\pi\eta r = K \qquad F = Kv = K\frac{dx}{dt}$$

La ecuación del movimineto de la partícula será pues:

$$M\frac{d^2x}{dt^2} = X - K\frac{dx}{dt}$$

Siendo X, el valor de la proyección según un plano horizontal de la resultante de las acciones moleculares que se hacen sentir sobre la partícula en el momento considerado.-

Multiplicando por X los dos miembros de la expresión anterior :

(2) $$Mx\frac{d^2x}{dt^2} = Xx - Kx\frac{dx}{dt}$$

Ahora bien:

$$\frac{d^2(x^2)}{dt^2} = 2\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + 2x\frac{d^2x}{dt^2}$$

de donde:

(3) $$x\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

Por otra parte:

(4) $$x\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d(x^2)}{dt}$$

Remplazando en (2) los valores de $x\frac{d^2x}{dt^2}$ y de $x\frac{dx}{dt}$ establecidos en las expresiones (3) y (4), se tendrá:

$$\frac{1}{2}M\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - M\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = Xx - \frac{1}{2}K\frac{d(x^2)}{dt}$$

Haciendo $\frac{d(x^2)}{dt} = \mu$ y remplazando $M\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ por $\frac{RT}{N}$ se tendrá:

$$\frac{1}{2}M\frac{d\mu}{dt} - \frac{RT}{N} = Xx - \frac{1}{2}K\mu$$

Teniendo en cuenta que por ser el movimiento browniano perfectamente irregular, los valores de X serán ya positivos o negativos, podremos considerar:

$$X = 0$$

Luego:

$$\frac{1}{2}M\frac{d\mu}{dt} - \frac{RT}{N} = -\frac{1}{2}K\mu$$

¿ cómo ? si no es homogénea

Seprarando variables :

$$\frac{d\mu}{\left(\mu - \frac{2RT}{KN}\right)} = -\frac{K}{M}dt$$

Integrando miembro a miembro en el intervalo de tiempo t:

$$L\left[\mu - \frac{2RT}{KN}\right] = -\frac{K}{M}\tau$$

dDe donde

$$\mu - \frac{2RT}{KN} = e^{-\frac{K}{M}\tau}$$

Despejando el valos de μ :

$$u = \frac{2RT}{KN} + e^{-\frac{K}{M}\tau} = \frac{2RT}{KN} + \frac{1}{e^{\frac{K}{M}\tau}} = \frac{2RT}{KN} + \frac{1}{e^{\frac{6\pi\eta r}{M}\tau}}$$

Cunado t es mayor que 10^{-5} segundos, el valor de $\frac{1}{e^{\frac{6\pi\eta r}{M}\tau}}$ tiende rapidamente a cero, por lo que podemos poner:

$$u = \frac{2RT}{KN}$$

o sea:

$$\frac{d(x^2)}{d\tau} = \frac{2RT}{KN}$$

Si reperesentamos por $\overline{\Delta x}^2$ a la variación de x^2 en el tiempo τ se tendrá:

$$\frac{\overline{\Delta x}^2}{\tau} = \frac{2RT}{KN}$$

de donde:

$$\overline{\Delta x}^2 = \frac{2RT}{KN}\tau = \frac{2RT}{6\pi\eta rN}\tau = \frac{RT}{3\pi\eta rN}\tau$$

y por lo tanto, el camino recorrido por una partícula en el tiempo t, será igual a:

$$x = \sqrt{\frac{RT}{3\pi\eta rN}t}$$

El valor de la actividad del movimineto browniano será igual a:

$$(5) \qquad \frac{x^2}{t} = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{3\pi\eta r}$$

Esta fórnula obtenida mediante el razonamiento que se acaba de exponer, ideado por Langevin, es idéntica a la deducida con anteriorridad por Einstein, analizando el fenómeno de defusión de las emulsiones.-

Como el segundo mienmbro de la expresión (5) se encuentra constituído por constantes, se puede poner:

$$\frac{x^2}{t} = \text{constante}.-$$

Es decir que la catividad del movimiento browniano, observado con partículas de iguales dimensiones, es constante ; lo que por otra parte ya había sido demostrado experimentalmente tratándose del mismo fluido. (η)

Las primeras verficaciones de la fórmula de Einstein corresponden a Seddig, el que comparó a diferentes temperaturas los desplazamientos sufridos por partículas ultramicróscópicas de cinabrio, dispersas en el agua, producidos de décimos en décimo de segundo.-

Para tiempos iguales, los desplazamientos X y X' correspondientes a las temperaturas T y T'y viscosidades η y η', tendrán que estar, de acuerdo con la fórmula de Einstein en la relación:

$$\frac{x}{x'} = \sqrt{\frac{T}{T'} \cdot \frac{\eta'}{\eta}}$$

En las experiencias realizadas por Seddig a temperaturas de 17 y 90º, se tenían los siguientes valores para las temperaturas y viscosidades del agua:

$$T = 273 + 17 = 290^\circ \qquad \eta = 0.0110$$

$$T' = 273 + 90 = 363 \qquad \eta' = 0.0032$$

Remplazando los valores en la expresión anterior, se tiene:

$$\frac{x}{x'} = 2.05$$

Seddig obtuvo, mediante la medida directa de los desplazamientos X Y X', un valor de 2.20 para esta relación, el que como puede verse se aproxima mucho al valor teórico.-

La verificación de la fórmula de Einstein se ha realizado también deduciendo el valor N, de la misma:

$$N = RT \frac{1}{3\pi\eta r} \frac{t}{x^2}$$

Este procedimiento ha sido utilizado por Einstein, quien estudió el fenómeno de difusión del azúcar en el agua, suponiendo que las moléculas de azúcar fueran sensiblemente esfericas y que la ley de Stokes se aplicara rigurosamente.-

El valor deducido por Einstein fué:

$$N = 65 \times 10^{22}$$

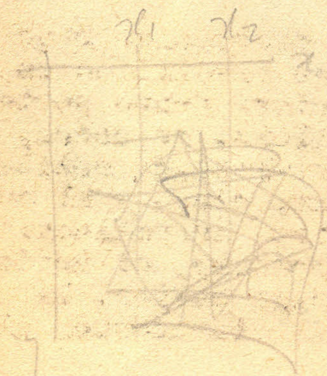
siendo el valor deducido de la teoría cinética:

$$N = 68 \times 10^{22}$$

Referencias biblipgráficas.-

Los Atomes - por Perrin.-

L'Electron - por Millikan.-



probabilidad de que segmentos caigan entre x_1 y x_2

$$N = m\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi X^2}}\, e^{-\frac{x^2}{X^2}}\, dx$$

y prácticamente [illegible]

Capítulo IX.-

Electrofóresis.-

Si se establece un campo electríco en una solución coloidal, se constata el desplazamineto de las partículas coloidales hacia los electrodos.-

En ciertas soles las micelas se dirigen hacia el ánodo, correspondiéndoles por consiguinete un a carga electríca negativa, mientras que en otras, las partículas se dezplazan hacia el catodo y estando por lo tantoelectrizadas positivamente.-

Este fenómeno descubierto por Linder y Picton en 1893, se denomina corrientemente electrofóresis o catafóresis.-

De cauerdo con el comportamiento de los hidrosoles bajo la acción de un campo eléctrico, los coloides se clasifican en coloides positivos y coloides negativos. Al primer grupo pertenecen los hidratos de hierro, de cromo, de aluminio, de cobre, el bismuto, el plomo, el hierro, el cobre, el violeta,de metilo, el azul de metileno, la albúmina, la hemoglobina, etc.- y al segundo grupo corresponden los sulfuros de arsénico, de antimonio y de cadmio, el platino, la plata,el oro, el mercurio, el ácido cilísico, el azul de anilina, el azul de Prusia,la cosina, la fuchsina, el almidón, el caramelo, el mastic, el cloroformo, el agar-agar, etc.-

Origen de la cargaeléctrica de las partículas coloidales. Como resultado de numerosas investigaciones se ha llegado a la conclusión de que no es posible atribuir idéntico origen a las cargas eléctricas contenidas en todas las partículas coloidales. En la imposibilidad de generalizar la explicación del fenómeno, se han emitido diversas teorías que explican la electrificación de las partículas correspondientes a determinadas agrupaciones de coloides.-

---

a) - Teoría de la adsorción.- En muchos coloides del grupo de los suspensoides tales como el carbón, las arcillas, el azufre, etc. la carga eléctrica parece provenir de un proceso de adsorción de iones semejantes al descripto al explicar la permeabilidad selectiva de las membranas.-

Como la presencia de unelectrolito en un líquido, va unida a la producción de iones de dos signos, parece razonable suponer que la electrización de las partículas sólidas en contacto con el líquido, sea debida a la adsorción de iones de ciertos signos; mientras que los iones de signo opuesto contenidos en el líquido., permanecerán ,debido a cargas eléctricas de diferentes signo,próximos a ellas.-

¿como están estos electrolitos en el líquido?.

Jean Perrin, estudiando las soluciones y suspensiones coloidales ha puesto en evidencia que la electróforesis solo se manifiesta en forma apreciable, en los líquidos ionizantes; es decir, en los líquidos en que puede existir iones suceptibles de ser adsorbidos.- Assí por ejemplo, la electroforésis es generalmente notable en los líquidos ionizantes tales comm el agua, el alcohol, el nitrobenceno, el amoníaco líquido, etc. adicionados o no de electrolitos, mientras que el fenómeno es apenas perceptible en el éter, benceno, sulfuro de carbono, etc,-

Cuando el disolvente es el agua pura, los únicos iones que pueden existir son los iones (H) y(OH) producidos por su disociación y las partículas dispersas serán positivas o negativas, se gún la naturaleza de los iones que adsorban preferentemente.-

Como es posible aumentar a voluntad los iones de uno u otro tipo contenidos en la solución, será posible favorecer su adsorción, agregando sea un ácido o una base, suceptibles de dar por disociación electrolítica iones (H) o iones(OH) respectivamente.-

Es así como J. Perrin ha constatado que partículas de diversas naturaleza, tales como el carbón, el azufre, el carborundum, gelatina, cloruro de cromo, etc.,se cargan positivamente cuando se comunica al agua una débil acidez, agregando una pequeña cantidad de un ácido monobásico mientras que por el contrario, se cargan negativamente si el agua es debilmente alcalina., por habérsele agregado una pequeña cantidad de una base monobásica cualquiera.-

---

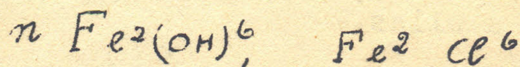
b) - <u>Teoría de la repartición de los iones</u>.- En ciertos casos en que los gránulos están constituídos por un <u>líquido no miscible</u> con el de las fases externa se tiene en contacto de dos fases líquidas distintas, y puede aparecer una carga eléctrica de naturaleza diferente a la considerada en el parágrafo anterior.

Esta carga puede provenir de una repartición desigual de ciertos iones en los dos líquidos que constituyen la emulsión.-

---

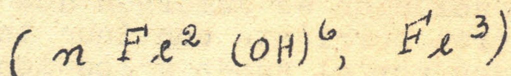
c) - <u>Teoría de los coloides electrolíticos</u>.- Ciretos coloides pueden asimilarsé a estructuras complejas comparables a grandes moléculas de electrolitos suceptibles de ionizarse en el disolvente, dando origen a iones sencillos tales como (H), (OH), (CL) etc. y a un ión complejo correspondiente a los restantes de la partícula, una vez desprendidos los iones sencillos.-

En una sal de hidrato férrico, la constitución de la partícula sería de la forma:-



$$n\ Fe_2(OH)_6,\quad Fe_2Cl_6$$

la que se ionizaría originando seis iones (Cl^-) y el ión complejo:



provisto de seis cargas positivas.-

Rol de la carga eléctrica de las partículas coloidales.- El movimiento browniano de que se encuentran animadas las partículas coloidales, se opone en cierto modo a su sedimentación. Es indudable que si las partículas no estuvieran electrizadas el movimineto desordenado a que se encuentran sometidas, provocaría su encuentro y por consiguiente su aglomeración.-

Sin embargo la observación ultramicroscópica de las partículas coloidales, demuestra que las partículas en agitación contínua rara vez se tocan. Esta particularidad es evidentemente una consecuencia de su carga eléctrica.-

Cuando se introduce un electrolito en una solución coloidal, las partículas, debido a su electrización, atraen y fijan a los iones de signo opuesto, con lo que su carga disminuye progresivamente terminando por anularse. En este momento las partículas no se desplazan bajo la acción de un campo eléctrico y se dice que en estas condiciones se encuentran en el punto isoeléctrico.-

Al mismo tiempo, la estabilidad de la solución se hace cada vez menor, hasta que las partículas puestas en contacto por la acción del movimineto browniano, se aglutinan, produciéndose la coagulación.-

---

Mecanismo del fenómeno de electroforesis.-

La forma como se produce el pasaje de la corriente eléctrica en las soles, es uno de los mejores medios de explicar la constitución de éstas.-

La teoría de la electrolisis de las soluciones ordinarias o soluciones moelculares, está basada en la ionización que sufren los electrolitos en líquidos de gran poder introductor específico.-

El agua, que tiene la constante dieléctrica más grande, entre los disolventes conocidos, es también el líquido que tiene poder ionizante más elevado.-

Consideremos una solución diluída de nitrato de plata;

una gran parte de las moléculas se encuentran disociadas en iones (NO) y (Ag). Si en esta solución se sumergen dos electrodos de platino ligados a una fuerte corriente contínua los iones negativos (NO) serán atraídos por el anodo y los iones positivos (Ag) lo serán por el cátodo.-

El peso de la plata depositada en la unidad de tiempo sobre el cátodo es proporcional a la intensidad de la corriente que haya atravezado la solución.-

Si consideramos ahora el fenómeno producido por el pasaje de la corriente eléctrica a través de una solución coloidal de hidrato férrico, veremos desplazarse hacia el ánodo los iones (OH), mientras que se depositaran sobre el cátodo los iones + $(n\ Fe^2(OH)^6,\ Fe^3)$

en forma semejante a como se produjo la migración de los iones en las soluciones de nitrato de plata.-

La experiencia ha demostrado, que las cantidades de coloides depositados sobre los electrodos, son tambiém en este caso, proporcionales a la intesidad de la corriente que haya atravezado la solución.-

Por consiguiente, no hay diferencia esencial entre la electrolisis de una solución y la electroforésis de una solución coloidal.- No obstante, hay sin embargo, diferencias aparentes considerables y estas provienen de que en una solución de una sal ionizable, cada ión positivo está representado solamente por un átomo del metal, mientras que para la misma carga eléctrica, los iones coloidales están constituídos por una cantidad de átomos cuyo número puede ser muy grande (muchos centenares).-

Por lo tanto, si se hace pasar en una solución salina y en una solución coloidal, el mismo número de amepereshora, el depósito obtenido en el electrodo negativo, será en el último caso, centenares de veces más abundante que el depósito correspondincte a la solución salina.-

Por el contrario, en igualdad de concentracciones en pesos, de las dos soluciones, la solución coloidal será considerablemente menos conductora, porque el número de iones contenidos en ella será menor y para hacerla atravesar por la misma intensidad de corrientes, será necesario utilizar una tensión mayor.-

La electroforesis consume pues corriente, como la electrolisis, hay sin embargo entre estos dos fenómenos una diferencia fundamental que proviene del mecanismo de los mismos, y es el rendimiento.-

En la electrolisis, la materia transportada se encuentra al estado iones; en estas condiciones , es necesario para trans-

de

portar una sola valencia gramo, el equivalente de Faraday, es decir 96600 coulombs o sean 27 amperes-hora.-

La fuerza electro motriz utilizada en esta operación, es corrientemente de algunos volts, por lo que es necesario una energía aproximadamente igual a 50 watts horas como mínimo, para obtener un depósito de 100 gramos sobre los electrodos.-

De aquí resulta que un gran número de substancias de bajo precio como la arcillas, ocres, minerales, carbón, etc. no pueden soportar un tratamineto electrolítico que resultaría muy oneroso.-

En la electroforesis, por el contrario para un consumo igual de energía se obtiene un rendimiento muy superior al de la electrolisis y la relación entre este rendiminecto y el de la electrolisis es tanto más elevado, cuanto más voluminoso sea las partículas coloidales.-

Teoricamente, si no se produjera ningún fenómeno secundario, esta relación podría llegar a ser del orden del millón. Practicamente estos rendiminectos son inabordables y los valores más elevados obtenidos experimentalmante son del orden del millar, es decir que 50 watts hora transportan por electroforesis una cantidad en peso de substancia, que haría necesario un consumo de 50 K W hora, si el transporte del mismo peso se hubiera efectuado por electrolisis.-

Para obtener estos rendiminectos es necesario operar sobre líquidos que contengan solamente trazas de electrolitos pues cuando estos encuentran en cantidades apreciables, la casi totalidad de la corriente eléctrica es empleada en el transporte de los iones producidos por disociación de estos electrolitos y en el calentamineto de la solución, provocando al mismo tiempo reacciones secundarias que por lo general perturban el desarrollo de la electroforesis.-

---

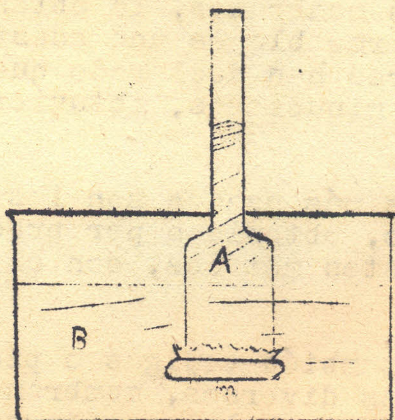
Cápitulo X

Osmosis.-

Cuando una membrana semipermeable tiene una de sus caras en contacto con una solución y la otra en contacto con el disolvente puro, se observa que el disolvente puro atraviesa la membrana, pasando al seno de una solución, cuya concentración disminuye.-

Este fenómeno denominado ósmosis, fué descubierto en 1826 por Dutrochet en una experiencia que se ha hecho clásica.-

La figura siguinete ilustra el dispositivo empleado por Dutrochet en su interesante experiencia.-



Se coloca una solución azucarada en un vaso A prolongado por un tubo fino y cerrado en su extremidad inferior por una membrana animal m. Se intrõduce el vaso dentro de un recipiente B conteniendo agua pura y se constata que el nivel del líquido se eleva lentamente en el tubo como consecuencia de la penetración del agua del recipienteB en el vaso A.-

Vemos pues que aparentemente el agua atraviesa la membrana para pasar al seno de la solución.-

En realidad, los dos líquidos atraviesan la membrana, dependiendo el desplazamiento final, de la selección de estos líquidos, produciéndose siempre en favor del agua o de la solución menos concentrada.-

Si se evalúan después de restablecido el equilibrio, las presiones hirostáticas que existen a uno y otro lado de la membrana, se encunetra que esta presión es siempre superior del lado de la solución y la diferencia existente entre las dos presiones hidrostáticas, es definida como la presión osmótica de la solución con respecto al agua pura (en el caso de la experiencia de Dutrochet).-

Para medir esta presión, se debe emplear una membrana conveniente; ni la tierra porosa, ni el colodión, pueden emplearse, porque dejan pasar al cuerpo disuelto y constituyen membranas inactivas. Es necesario utilizar membranas semipermeables, las que dejan atravesar por el agua y no por la substancia disuelta.-

La membrana empleada por Dutrochet estaba constituída por un tejido animal cuidadosamente disecado.-

A pesar de todos los perfeccionamientos aportados a la preparación de éstas membranas, la obtención de una membrana absolutamente semipermeable es una cuestión de suerte.- Morse y sus colaboradores han declarado que depúés de cuatro años de investigaciones minuciosas, obtuvieron solamente dos membranas.-

Las membranas más usadas son las de ferrocianuro de cobre, níquel o cobalto, obtenidas por precipitación de los respectivos sulfatos de estos metales, con el ferrocianuro de potasio.-

Se utilizan también vejigas o pieles de animales, embebidas de substancias diversas, membranas de pergamino animal o vejetal, de éteres de celulosa, de caucho, de sales metálicas al estado de geles, etc.-

Además de estas membranas existen otras que pueden en ciertos casos tener un interés particular, Nernst ha demostrado que una capa de agua forma en el éter, una membrana semipermeable para el benceno. Para realizar esta membrana, se llena con agua una vejiga de puerco; una vez bien embebida, el agua de embibición forma una membrana entre el éter y el benceno.-

La hemipermeabilidad de ésta membrana depende de la solubilidad de una de estas fases; siendo el benceno insoluble en el agua, y el éter, parcialmente soluble, éste último se difunde por consiguiente en el benceno, en el que es soluble.-

---

Teoría de la ósmosis.-

La explicación de los fenómenos osmóticos es muy difí-

cil. Se creyó al principio que se trataba de un fenómeno capilar, pero esta explicación ha sido refutada por un gran número de hechos experimentales.-

Liebig supone que la ósmosis es motivada por la diferenci de absorción por la membrana, de los sdo líquidos en constacto con ella; el líquido aspirado por un lado, es expulsado por el otro.-

Quincke ha puesto en evidencia la importancia de la tensión superficial en los fenómenos osmóticos.-

Battelli t Stefanini han sostenido que las soluciones diluídas de igual tensión superficial, tienen igual presión osmótica es decir: son isotónicas. Apoyándose sobre esa base, estos investigadores han tratado de explicar el fenómeno osmótico como debido a las evaporaciones y condensaciones sucesivas del disolvente en los capilares de la membrana. Como las tensiones de vapor de los dos líquidos se encuentran estrechamente ligadas con la tensión superficial, han propuesto deducir su tonicidad, mediante la medida de las tensiones superficiales respectivas.-

Según Nernst, existe una felación íntima entre la tensión de vapor y la presión osmótica; habiendo demostrado que el descenso de la tensión de vapor disolvente, producido por la presencia de un cuerpo disuelto, va aparejado con la disminución del coeficiente de solubilidad de este disolvente en un tercer líquido.-

Nernst ha querido hacer desempeñar a la membrana el rol de tercer disolvente y supone que las diferencias entre los coeficientes de solubilidad en esta membrana, correspondientes a las substancias disueltas y al disolvente puro, permiten explicar el desplazamianto del líquido en el sentido de las ósmosis, por un mecanismo análogo al de la destilación.-

Finalmente,los estudios de J. Perrin, sobre los que nos extenderemos más adelante, han puesto en juego al fenómenode la electrización por contacto, estudiado por Helmholtz; habiendo recibido estas consideraciones más bien teóricas, una base experimental gracias a los trabajos recientes de Donnan.-

En resumen, para explicar el misterioso fenómeno de la ósmosis, cada una de als teorías mencionadasx se basa en una sola, de las causas que pueden motivarlo, siendo indudable que en ciertos casos pueden encontrarse ligadas varias de ellas por relaciones muy estrechas.-

Sea cual fuere la causa de la permeabilidad de una membrana, si esta permeabilidad tiene una causa única, es evidente que puede ser selectiva, es decir: tener un gran valor para

ciertos cuerpos y débil o nulo para otros.-

En los casos en que el pasaje se efectúa por disolución, son las diferencias de solubilidad las que regulan las velocidades de la permeabilidad.-

Hay membranas tales, que el agua de una solución salina, cloruro de litio, por ejemplo, puede atravesarlas y no la sal disuelta; la masa molecular del agua es 18 y la del cloruro de litio es 42.5, por lo que existen entre los diámetros de las moléculas, diferencias que permiten suponer que la porosidad fuera en este caso la causa del fenómeno.-

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se puede afirmar que para que una membrana osmótica se deje atravesar por un disolvente y no por el cuerpo disuelto en el mismo, deben coexistir las condiciones de que el diámetro de los poros de las membranas, si existen, sean de diámetro inferior al de las moléculas disueltas y que el cuerpo disuelto sea insoluble en la substancia que constituye la membrana.-

Esta doble condición pone en evidencia que en la ósmosis existe por lo menos un doble fenómeno: primero un fenómeno de disolución y luego un fenómeno de filtración.-

Teorías sobre la presión ósmótica.-

A pesar de ser el mecanismo de la ósmosis, casi enteramente desconocido, no sucede lo mismo con la presión osmótica, aún cuando todavía están lejos de ser rigurosas las teorías emitidas para explicar dicho fenómeno.-

El estudio de la presión osmótica recibió un gran impulso con los trabajos de Traube, continuados por Pfeffer.-

Basándose en los resultados obtenidos por Pfeffer, emitió Van' t Hoff una hipótesis cinética sobre la presión osmótica, dejando a unlado el macanismo de la ósmosis.-

Según Van'T Hoff, las substancias se comportan en soluciones diluídas, de un modo semejante a los gases, Las partículas de las substancias dispersas en la solución, tienen como las moléculas gaseosas, una tendencia a expandirse y como consecuencia de ello producen una presión sobre las paredes del recipiente.-

Si esta pared es semipermeable, es decir, permeable para el disolvente, las partículas solubles ejercerán una presión análoga a la tensión de un gas; esta presión ha sido denominada por Van't Hoff, presión osmótica.-

---

Como en el caso de los gases, cada molécula ejercería una presión osmótiva idéntica, por lo que las soluciones equimoleculares, tendrían la misma presión osmótica, es decir serían isotónicas.-

En realidad esta regla no es general; así por ejemplo, las soluciones equimoleculares de azúcar y de cloruro de sodio no poseen la misma presión osmótica.-

Por esta razón la idea de Van't Hoff ha sido desde el principio vivamente combatida. Algunas de las dificultades presentadas a la teoría, fueron salvadas por Arrhenius, gracias a su hipótesis de la disociación electrolítica, según la cual, las substancias en sus soluciones acuosas, se encuentran en parte disociadas en iones. Esto no sucede con el azúcar y otros cuerpos no electrolitos.-

Adaptando la teoría de Arrhenius, Van't Hoff modificó su concepción, admitiendo que cada ión ejerce la misma presión osmótica que una molécula no disociada; así por ejemplo, una solución de ferrocianuro de potasio ($FeC_6N_6K_4$), cuya molécula da origen por disociación electrolítica a un ión $Fe(CN)_6$ i cuatro iones K , tendrá una presión osmótica cinco veces mayor que la correspondinete a una solución equimolecular de una substancia no ionizable.-

Sin embargo, las medidas cada vez más precisas de la presión osmótica han llevado a la conclusión de que esta modificación de la teoría Van't Hoff es aún insuficiente para justificar numeroso hechos experimentales.-

Posteriormente Poynting ha ensayado de sustituir la concepción de Van't Hoff por otra, en la que el rol principal en el desarrollo del fenómeno, se atribuiría a la hidratación de las moléculas.-

Según Poynting la presión osmotica sería motivada por la hidratación de las moléculas del cuerpo disuelto, lo que disminuye su movilidad y por consiguiente la difusión de la substancia disuelta.-

Más recientemente, Tinkor ha expresado la opinión de uqe la presión osmótiva no es debida a las moléculas de la substancia disuelta, sino a una disminución de la presión interior, motivada por el fenómeno de disolución mismo.-

Leyes de la presión osmótica.-

Las leyes de presión osmótica deben evidentemente expresar las relaciones de la presión osmótoca con:

1º) -el volumen de la solución (concentración),

2º) - con la temperatura,

3º) - con la naturaleza del cuerpo disuelto,

4º) - con la naturaleza del disolvente.-

Unicamente la experiencia, es decir, la medida directa o indirecta de la presión osmótiva en el mayor número de casos posibles, ha permitido deducir las relaciones buscadas.-

Los resultados experimentales son de una simplicidad extraordinaria, la presión osmótica es independiente de la naturaleza del disolvente y obedece a las leyes de los gases.-

Pfeffer ha encontrado que las presiones osmóticas de las soluciones de azúcar en el agua, son proporcionales a las concentraciones respectivas. Es decir que si representamos con c al númerox de moléculas gramo de azúcar disueltos en un litro de solución, se tendrá :

$$P = c \times \text{constante}$$

Si llamamos V al volumen de solución que contiene disuelta una molécula gramo de la substancia:

$$V = \frac{1}{c}$$

de donde

$$c = \frac{1}{V}$$

Reemplazando el valor c en la expresión anterior:

$$P = \frac{1}{V} \times \text{constante.}$$

o sea

$$PV = \text{constamte.-}$$

Es decir que la ley de Mariotte se aplica a la presión osmótica.-

Los resultados experimentales obtenidos por Pfeffer operando sobre soluciones de azúcar han podido ser representados por la expresión:

$$P = 0{,}649 \, (1 + 0.0036 \, t)$$

en la que el coeficiente de temperatura resulta ser el mismo que para la tensión de los gases, de donde se llega a la conclusión de que la presión osmótica es proporcional a la temperatura absoluta.-

De acuerdo con las consideraciones que anteceden, la presión osmótica puede expresarse por la fórmula:

$$P = K \frac{C}{M}$$

Siendo K, un coeficiente numérico constamte para todas las substancias disueltas; C, la concentración en gramos por litros de solución y M, el peso molecular de la substancia disuelta.-

Esta ley, verificada por Ponsot, se aplica únicamente a las soluciones no ionizadas.-

El coeficiante K, proporcional a la temperatura absoluta de la solución, es vecino a 24, para 15º C; es decir, que una solución que contenga una molécula de substancia disuelta por litro, tendrá una presión osmótica de 24 atmósferas.-

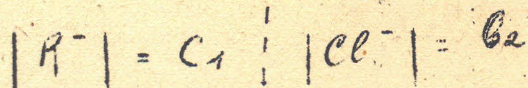
Cuando se trate de soluciones ionizadas, será necesario multiplicar el resultado obtenido aplicando la fórmula anterior, por 2,3,. . . . n, de acuerdo con el número de iones a que haya dado nacimiento la disociación de una molécula del cuerpo disuelto.-

El equilibrio Donnan.- Cuando una membrana separa dos soluciones salinas, y las características de dicha membrana son tales que una de las especies de iones de los electrolitos no pueda atravesarla, los iones que pueden pasar a través de la membrana se reparten de una manera desigual a ambos lados de la misma.-

Así por ejemplo, si separa una solución de cloruro de sodio ($NaCl$), de otra solución que tuviera un anión no difusible, tal como el Rojo de Congo (NaR), la distribución de los iones al comenzar la experiencia podría representarse por el esquema siguiente:

Constitución inicial

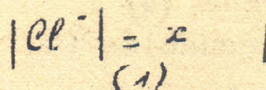




Constitución al equilibrio







(1)	(2)	(1)	(2)
$\|Na^+\| = C_1$	$\|Na^+\| = C_2$	$\|Na^+\| = C_1 + x$	$\|Na^+\| = C_2 - x$
$\|R^-\| = C_1$	$\|Cl^-\| = C_2$	$\|R^-\| = C_1$	$\|Cl^-\| = C_2 - x$
		$\|Cl^-\| = x$	

La condición de equilibrio para el trasporte reversible isotérmico y a volumen constante de δ moles de $|Na^+|$ y de $|Cl^-|$ de la solución (2) a la solución (1), se obtiene teniendo en cuenta que no ha habido variación en la energía libre del sis-

tema, ni se realizado trabajo, por la siguiente ecuación:

$$SRTL \frac{|Na^+|_2}{|Na^+|_1} + SRTL \frac{[Cl^-]_2}{[Cl^-]_1} = 0$$

$$L \frac{|Na^+|_2}{|Na^+|_1} = - L \frac{|Cl^-|_2}{|Cl^-|_1} = L \frac{|Cl^-|_1}{|Cl^-|_2} \quad \Big\| \quad \frac{|Na^+|_2}{|Na^+|_1} = \frac{|Cl^-|_1}{|Cl^-|_2}.$$

$$|Na^+|_2 \ , |Cl^-|_2 = |Na^+|_1 \ , \ |Cl^-|_1 \qquad (1)$$

o sea:

$$(C_2 - x) \ , (C_2 - x) = (C_1 + x) , \ x \quad \Big\| \quad x(C_1 - x) = (C_2 - x)^2$$

$$C_1 x + x^2 = (C_2^2 - 2 C_2 x + x^2 \quad \Big\| \quad (C_1 + 2C_2)x = C_2^2$$

$$x = \frac{C_2^{\ 2}}{C_1 + 2C_2}$$

Si el equilibrio estuviera dado por la condición:

(1)	(2)
$\|Na^+\|_1 = Z + J$	$\|Na^+\|_2 = x$
$\|R^-\| = Z$	$\|Cl^-\|_2 = x$
$\|Cl^-\|_1 = J$	

La ecuación (1) daría:

$$x^2 = y\,(Z + y) \qquad (2)$$

Como en esta ecuación el producto de cantidades iguales es igual al producto de cantidades desiguales, debe cumplirse que la suma de los factores iguales sea menor que la su-

ma de los factores desiguales:

$$2x < y + (z + y)$$
$$2x < 2y + z$$

esto demuestra que la suma de las concentraciones de los ion difusibles es menor en la solución

(2) que en la solución (1)

Por otra parte, de la ecuación (2) se tendrá:

$$x = y\sqrt{\frac{z}{y} + 1}$$

y como z e y son ambas mayores que cero, se deducirá que

$$x > y$$

y por consiguiente $z + y$ deberá ser mayor que x.

Es decir que:

$$|Cl^-|_2 > |Cl^-|_1$$
$$|Na^+|_1 > |Na^+|_2$$

con lo que surge una diferencia de potencial entre ambas caras de la membrana.-

---

Representemos por π_1 y π_2 los potenciales positivos de las soluciones (1) y (2), para alcanzar el equilibrio, el trabajo correspondiente al transporte isótérmico y reversible de δF colombios de electricidad positiva de la solución (2) a la solución (1) será igual a;

$$\delta F\,(\pi_1 - \pi_2) \qquad (3)$$

y deberá ser contrabalanceado por el trabajo correspondiente al transporte de $p\delta$ moles de (Na^+) de la solución (2) a la solución (1) y de $q\delta$ moles de (Cl^-) de la solución (1) a la solución (2) ; siendo p y q los respectivos números de transporte.-

El trabajo osmótivo realizado será igual a:

$$p\,\delta RTL\frac{|Na^+|_2}{|Na^+|_1} + q\,\delta RTL\frac{|Cl^-|_1}{|Cl^-|_2} \quad (4)$$

Pero como para los números de transporte se cumple:

$$p + q = 1$$

y como según la ecuación (1)

$$\frac{|Na^+|_2}{|Na^+|_1} = \frac{|Cl^-|_1}{|Cl^-|_2}$$

La expresión (4) se hará igual a:

$$SRT(p+q)\ L \frac{|Na^+|_2}{|Na^+|_1} = SRT\ L \frac{x}{z+y} \qquad (5)$$

Igualando (3) y (5) tendremos:

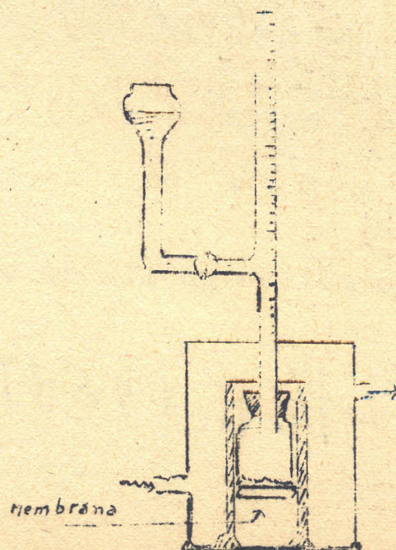
$$SF(\pi_1 - \pi_2) = SRT\ L \frac{x}{z+y}$$

Es decir que la diferencia de potencial E de la membrana sería igual a:

$$E = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F}\ L \frac{x}{z+y}$$

<u>Medida de la presión osmótica</u>.-

La medida de la presión osmótiva se efectúa por medio de aparatos denominados <u>osmómetros</u>, de los cuales el prototipo es el de Dutrochet, cuya construcción es sencilla y cuyo funcionamiento es fácil deducir, de la simple inspección de la figura.-

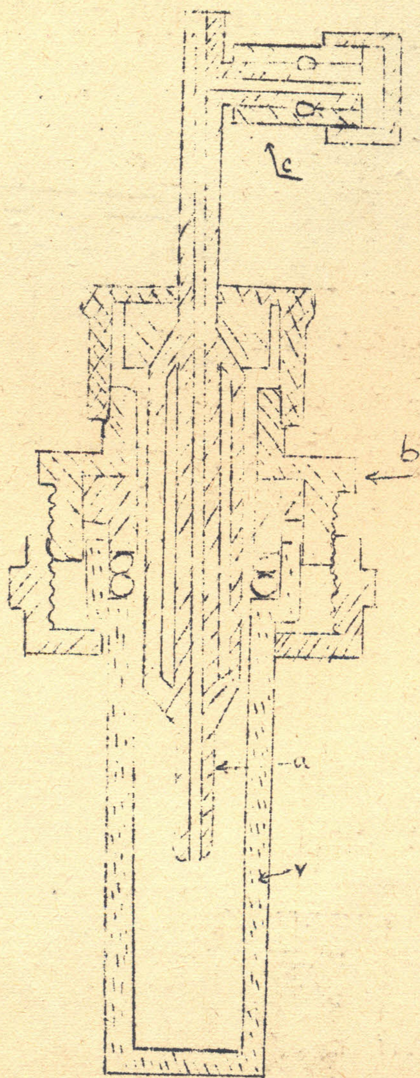


Raoult realizó en 1895, un aparato en que la membrana estaba colocada verticalmente .-

Las investigaciones modernas han permitido perfeccionar estos aparatos utilizando dispositivos manométricos sensibles para apreciar la presión; asegurando la constancia de la temperatura, la homogeneidad permanente de los dos líquidos y creando dispositivos especiales para seguir la marcha del fenómeno osmótico.-

El osmómetro de Pfeffer constituye un ejemplo de los aparatos destinados a investigaciones precisas; sin embargo en la actualidad se está generalizando el uso del osmómetro de Morse el que representa la técnica más perfeccionada hasta la fecha.-

El osmómetro de Morse consta de un vaso poroso V que servirá de soporte de la membrana osmótica, el que está ensanchada en su parte superior, y sujeto en la forma indicada en la figura, a un tubo manométrico a; mediante la tuerca b, se puede desplazar el tubo manométrico, regulándose de este modo la presión inicial en el interior del tubo.-



El tubo lateral c, está destinado al escurrimiento de la solución empleada.-

En estos dispositivos no se tiene en cuenta la presión hidrostática de la columna líquida; para evitar esta causa de error, conviene disponer la membrana verticalmente y dar a los tubos manométricos una posicoón horizontal, en forma semejante a la ideada por Kopaczewski con su osmómetro, el que se indica en forma esquemática en la figura siguimte.-

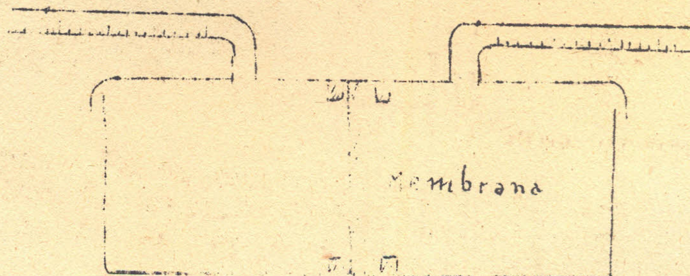
Debido a las causas enunciadas anteriormente y en particular a las dificultades para obtener membranas rigurósamnete semi-permeables, los métodos experimentales que permiten medir directamente la presión osmótica, son delicados y muy complicados.-

En vista de ello se emplean a menudo los métodos crioscópicos, ebulliscópicos y la medida de la conductivedad eléctrica, para establecer indirectamente la isotonicidad de las soluciones.-

---

Referencias bibliográficas.-

Traité de Biocolloïdologic - Por Kopoaczewski.-
Traité de Chimie Générale- Por Nernst.-
Osmose, Dialyse et Ultafiltration - Por Génin.-



Osmómetro de Kopoaczewki

Capítulo XI.-

Electro ósmosis.-

Cuando se hace pasar la corriente eléctrica a través de un recipienete dividido en dos compartimientos por un diafragma poroso y lleno de un líquido puro, se constata, que el nivel del líquido, que al iniciarse la operación era el mismo en ambos compartimientos, desciende en uno de ellos para subir en el otro.-

Este fenómeno se ha denominado electro-ósmosis, y un examen detenido del mismo, pone en evidencia que está ligado a otro fenómeno, denominado electroforesis (o cataforesis y anaforesis eléctricas), que consiste en el desplazamiento de las partículas contenidas en la solución, bajo la acción de la corriente eléctrica.-

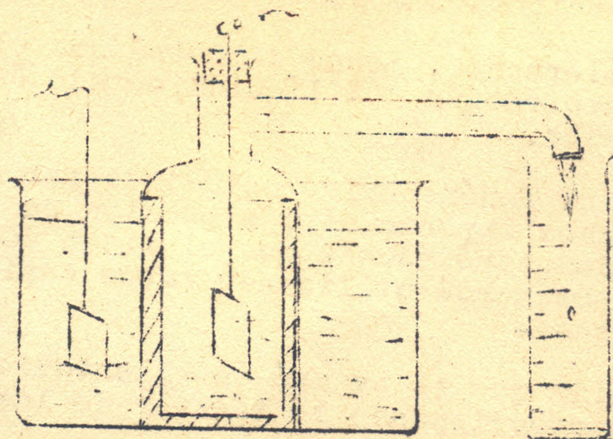
El descubrimiento de este fenómeno, que tiendde en la actualidad, a adquirir una extraordinaria importancia industrial surgió de una experiencia realizada por Rouss en los cominnzos del siglo XIX.-

Este autor colocaba vertilcalmente en un block de arcilla húmeda, dos tubos abiertos en sus extremidades, los que luego llenaba hasta la mitad de agua.-

Al hacer pasar la corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en el agua contenida en los tubos, se observaba el ascenso del nivel del líquido en uno de los tubos y el descenso en el otro. Notándose además que el tubo en el cual descendía el nivel del agua, contenía al finalizar la experiencia un líquido turbio.-

Este hecho fué confirmado más tarde por Porrot, Becquerel y Faraday; pero fué Wiedemann el primero en establecer experimentalmente, las leyes que lo rigen.-

Las investigaciones realizadas por Wiedemann se efectuaban en el aparato repreesntado esquemáticamente en la figura.-



Aparato de Wiedemann

Colocaba un electrodo cilíndrico, en un vaso poroso de arcilla no cocida, lleno de agua y cerrado herméticamente por una campana de vidrio terminada en un tubo de desprendimiento provisto de un ramal lateral. Este vaso poroso se colocaba dentro de un recipiente de vidrio que contenía el segundo electrodo.-

El ramal lateral, terminaba frente a un vaso graduado, que permitía medir el volumen del líquido escurrido, pudiéndose también ser conectado con un manómetro mediante el cual era posible conocer la presión ejercida por el líquido en su pasaje por el vaso poroso.-

Wiedemann pudo establecer, utilizando este dispositivo, las leyes prinicipales de la electro-ósmosis; las que podrían enunciarse en la siguiente forma:

I - En el mismo aparato, las cantidades de líquido transportadas a través del diafragma poroso, son proporcionales a la intensidad de la corriente, variando el factor de proporcionalidad con la forma del recipiente con la naturaleza del producto de que está formado aquél y con la naturaleza de las substancias presentes en el líquido.-

II - Para diafragmas de secciones iguales y espesores variables y a igualdad de intensidad de corriente, la cantidad de líquido transportado es independiente del vaso poroso.-

III - Generalmente la cantidad de líquido transportado es tanto mayor, cuando la conductibilidad del líquido es menor.-

Conectado el tubo lateral del aparato, con un manómetro, Wiedemann pudo estudiar también las variaciones de presión creadas por la electro-ósmosis, habiendo llegado a las siguientes conclusiones:

I - Para un mismo diafragma poroso, la presión es proporcional a la intensidad de la corriente.-

II - Para intensidades iguales de corriente, las presiones son proporcionales a los espesores de los diafragmas.-

Posteriormente, Found demostró que el gasto es proporcional a la concentración del líquido, cuando éste está constituído por una solución.-

Luego el fenómeno fué estudiado por Quincke, quién confirmó los hechos experimentales puestos en evidencia por sus predecesores y demostró además que el mismo desplazamiento del líquido, podía obtenerse utilizando tubos capilares en lugar de diafragmas porosos.-

A medida que se avanzó en el estudio de la electro-ósmosis, se fué perfeccionando la técnica de las experimentacio-

nes, empleándose las substancias más diversas para sustituir a la pared porosa de Wiedemann; los resultados obtenidos fueron al principio contradictorios, pero gracias a los trabajos de Quincke y J. Perrin, han podido ser explicadas estas aparentes anormalidades, mediante la apliación de la hipótesis de Helmholtz a los diafragmas porosos, considerados como membranas constituídas por tubos de diámetro pequeño.-

Por otra parte, mediante una hábil combinación de las teorías electroquímicas de Nernst, y lasteorías modernas referentes al fenómeno osmótico, los autores mencionados, han llegado a establecer una teoría sobre mecanismo de la electro-ósmosis, dela que nos ocuparemos a continuación.-

Polarización de las membranas semipermeables.-

Com hemos visto anteriormente, ciertas membranas, por ejemplo las de ferrocianuro de cobre, en presencia de una solución acuosa de azúcar, tienen la propiedad de ser permeables al disolvente y de presentar una valla al cuerpo, disuelto.-

Esta propiedad es común a las membranas impregnadas de sulfuro de cobre, gelatina tánnica, azul de Prusia, fosfato de calcio, fosfato de hierro, hidrato férrico, etc. Sin embargo, a pesar de haber transcurrido más de 60 años desdd que se utilizan las propiedades de estas membranas, el mecanismo de su hemipermeabilidad, ligado estrechamente con el de la ósmosis, es aún prácticamente desconocido.-

Indudablemente los resultados de las numerosas investigaciones realizadas, han echado alguna luz, sobre las diversas teorías emitidas para explicar el fenómeno. Así por ejemplo, la hipótesis que asimilaba estas membranas a cribas que dejaban filtrar a las moléculas pequeñas y retenían a las grandes, no es aceptable, de acuerdo con los trabajos realizados por Tinker, bajo la forma propuesta por Pfeffer, puesto que se ha constatado que membranas cuyos poros tenían diámetros de 50 a 80 milimicrones (millonésimos de milímetros) eran impermeables para moléculas de diámetro inferior al milicrón.-

Para explicar esta retención, se supone que laspartículas constitutivas de la membrana, absorben a algunas de las moléculas contenidas en los medios que bañan las paredes de la misma con lo que disminuyéndose de este modo los intersticios libres entre las partículas, solamente podrán atravesar la membrana, las moléculas del dioslvente.-

Hasta aquí hemos considerado solamente a las moléculas enteras disueltas en el agua. La hermipermeabilidad de las membranas, vis-a-via de estas moleculas, no comporta otra consecuencia que la endósmosis, La complejidad del fenómeno se hace

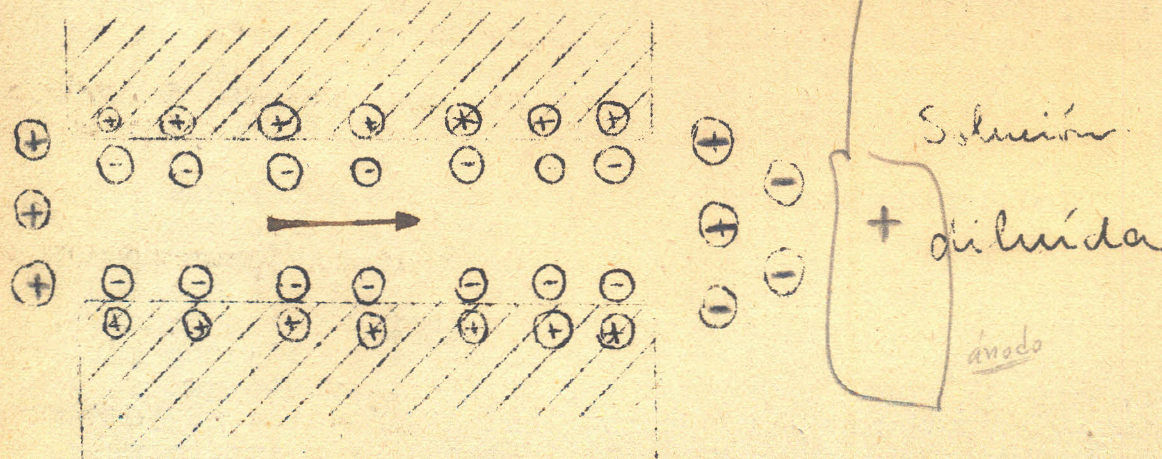
mucho mayor, si en los medios separados por la membrana, las moléculas disueltas se encuentran ionizadas, pues la absorción selectiva de ciertos iones, traerá como consecuencia la polarización de la membrana.-

Estudiemos el comportamiento de una membrana semipermeable colocada entre dos soluciones ionizadas, y para mejor simplicidad consideremos al séptum construído por un solo tubo capilar que lo atraviesa en todo su espesor, y lleno por uno de los dos líquidos.-

Supongamos que una solución ácida difunde a través del séptum, hacia el agua pura o hacia una solución menos concentrada del mismo ácido.-

Si la pared interior de cada capilar fijara selectivamente a los cationes (H^+), los cationes$^+$ de la solución concentrada difundirían muy difícilmente a través de los estrechos conductos, cuyas paredes estarían revestidas de cargas positivas.

La difusión de los cationes sería tanto más difícil, cuanto mayor fuera su valencia , y cuanto más intensa se hiciera sentir sobre ellos la acción del diámetro de los capilares.-



Indudablemente, al escurrir los aniones$^-$, a lo largo de cada capilar, serían atraídos por las paredes internas, lo que traería como consecuencia la formación de una película de aniones que revestiría la vena líquida.-

El revestimiento iónico positivo de la pared interna de cada capilar y el revestimianto negativo de la vena líquida constituyen la "doble capa" de Helmholtz.-

Por otra parte, los cationes$^+$ se acumularían en la ca-

ra de la membrana, bañada por la solución concentrada, mientras que los aniones cuyo escurrimiento en el sentido dela difusión no se encontraría entorpecido, se acumularían en la cara opuesta.-

Si en lugar de considerar una solución ácida, se tratase de una solución alcalina, el fenómeno se desarrollaría en forma semejante; pero en este caso serían los aniones $(OH)^-$ los serían fijados selectivamente por las paredes internas de los capilares. Como consecuencia de la polarización de la membrana, los aniones de la solución, sobre todo, los polivalentes, se aculurían a la entrada de los capilares, mientras que los cationes se acumularían en las vencindades de la cara de la membrana, bañada por la solución diluída.-

La orientación de la doble capa, a lo largo de cada capilar, sería en esct caso, inversa de la del precedente.-

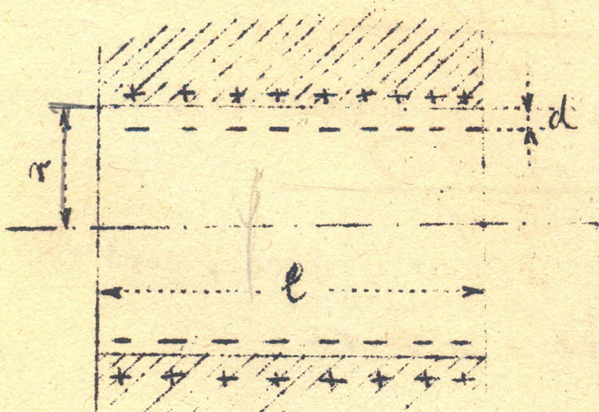
Consideremos el movimiento del líquido, por uno de los capilares de la membrana, y sean e, la carga por unidad de superficie de la "doble capa" y h la diferenciade potencial externa que produce el movimiento; la fuerza eléctrica E, que se ejercerá por unidad de superficie, será igual a:

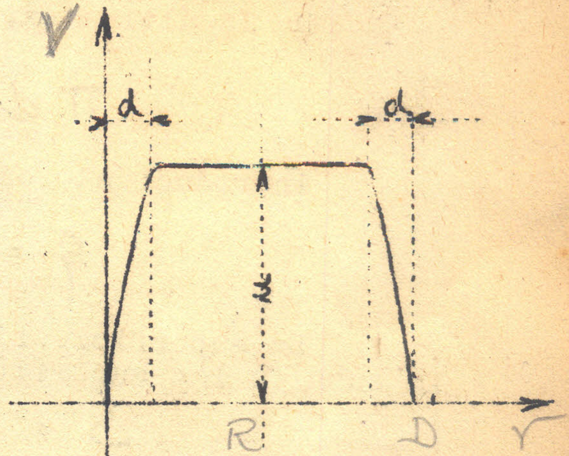
$$E = he$$

En las condiciones de régimen, esta fuerza, deberán ser igual a la fuerza de fricción F que estará dada por la expresión:

$$F = \Delta \eta$$

siendo Δ el gradiente de la velocidad de escurrimiento y η el coeficiente de viscosidad.-





De acuerdo con el diagrama de variación de velocidades que ilustra la figura siguiente, el gradiente de velocidades será igual a:

$$\Delta = \frac{u}{d}$$

en que u será el valor correspondiente a la velocidaden la parte central del capilar y d, la distancia de la pared en que comienza a reducisse rápidamente la velocidad, la que teóricamente sería nula en el punto de contacto con la superficie interna del capilar.-

Se ha supuesto que la distancia d, corresponde también a la separación entre lasdos películas iónicas que forman la " doble capa".-

El gasto q a través del capilar será igual a:

$$q = \pi r^2 u$$

De donde:

$$u = \frac{q}{\pi r^2}$$

Como E es igual a F' se tendrá:

$$he = \Delta\eta = \frac{u}{d}\eta = \frac{q}{d\pi r^2}\eta$$

Por consiguiente:

$$q = \frac{h e d \pi r^2}{\eta} \quad (1)$$

El potencial P del condensador constituído por la " doble capa", será igual a:

$$P = \frac{4\pi d s e}{D s} = \frac{4\pi d e}{D}$$

siendo D la constante dieléctrica del medio y s la superficie de la " doble capa".-

De la última expresión se deduce que :

$$\pi d = \frac{P D}{4 e}$$

introduciendo este valor en la fórmula (1), se tendrá:

$$q = \frac{h r^2 P D}{4 \eta}$$

La superficie filtrante S de la membrana, será igual a la suma de las superficies de los capilares:

$$S = \Sigma \pi r^2 = \pi \Sigma r^2$$

de donde

$$\Sigma r^2 = \frac{S}{\pi}$$

El gasto total Q a través de la membrana será igual a:

$$Q = \sum q = \frac{hPD}{4\eta} \sum r^2 = \frac{hPDS}{4\eta\pi}$$

Siendo H la diferencia de potencial aplicada a ambos lados de la membrana de espesor l, se tendrá :

$$h = \frac{H}{l}$$

de donde el gasto que pase a través de diafragma será igual a:

$$Q = \frac{HPDS}{4\eta\pi l}$$

El rol de la electrización por contacto.-

De acuerdo con las consideraciones que se acaban de expresar, nos vemos llevados a admitir la existencia de una relación estrecha entre un cierto estado de distribución de los iones en lasproximidades de una membrana, es decir su polarización y la propiedad que posee la substancia que la compone, de absorber selectivamente determinada especie de iones.-

Quinke, sobre la base de la hipótesis de Helmholtz realizó numerosas investigaciones, haciendo filtrar bajo la acción de una diferencia de potencial, a través de un tubo capilar único, diferentes licores, electro-líticos, sin embargo no llegó a establecer la relación entre la constitución de la doble capa de Helmholtz, en particular, entre su orientación, de la que depende para una diferencia de potencial dada, el sentido del desplazamineto de la vena líquida, y la constitución química de estos licores.-

Jean Perrin, continuando las experiencias de Quinke, llegó a establecer las leyes que rigen esta absorción iónica selectiva. Constató en primer lugar que la electro-ósmosis, no es posible sino con la condición de utilizar soluciones cuyo disolvente sea ionizante, de donde surge de inmediato una referencia sobre la naturaleza de la doble capa, o sea que ésta debe estar constituída por iones.-

En lo que respecta a las soluciones acuosas, J. Perrin enunció un conjunto de leyes de las que consideraremos su parte esencial.-

A) - Acción de los iones monvalentes.- Cuando una membrana eléctricamente neutra en el agua pura, se sumerge en una solución que contiene únicamente iones monvalentes, su potencial se aumenta siempre, si esta solución contiene un exceso de iones (H) y disminuye siempre, si la solución contiene un exceso de iones (OH).

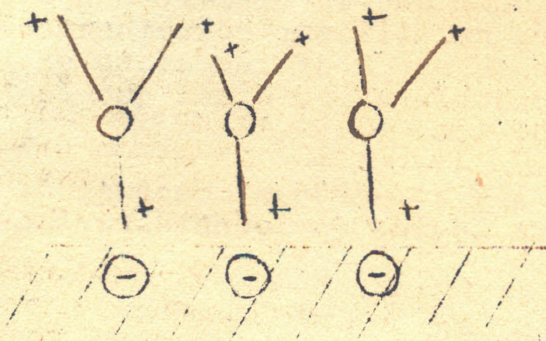
El aumento o la disminución de este potencial es imputable a la adsorción de iones (H) u (OH) por la membrana.-

Los demás iones monovalentes no modifican sino en forma insignificante el potencial de la membrana. Unicamente en el caso de concentraciones elevadas, los cationes lo aumentan un poco y los aniones lo dismunuyen en grado reducido.-

B) Acción de los iones polivalentes.- Los iones polivalentes modifican muy poco al potencial de una membrana primitivamente neutra.-

Por otra parte, los cationes+ polivalentes no alteran en forma sensible el potencial de una membrana, aumentando por fijación de iones (H+) y los aniones polivalentes tampoco modifican el potencial de una membrana, disminuído por fijación de iones (OH)⁻. NO obstante lo que se acaba de expresar, un anión polivalente disminuye siempre el potencial de una membrana sumergida en una solución ácida y un catión+ polivalente aumenta siempre el potencial de una membrana sumergida en un medio alcalino. Una u otra variación puede llegar hasta invertir el signo de la membrana.-

Un ión polivalente se comporta como si fuera fijado sobre la membrana, por un ión (H) o un ión (OH) de signo opuesto al suyo. Choucroun imagina que esta captación de cationes polivalentes por los aniones adsorbidos por la membrana, podría representarse en forma semejante a una ligazón química, como se indica en la figura, para el caso de la captación de cationes trivalentes, en el que indudablemente se produciría la inversión del signo de la membrana.-



Influencia de las dimensiones de los capilares en la polarización de las membranas.-

En las consideraciones que preceden hemos considerado a la polarización de las membranas como el resultado en parte,

del obstáculo que encuentran ciertos iones para atravesar tubos capilares cuyas superficies internas se encuentran electrizadas.

Si bien esto es exacto, los campos de acción a que se encuentran sometidos los aniones y cationes durante su recorrido por el interior de los capilares, dependen del diámetro de éstos y por consiguiente también dependerá de ello, la polarización de las membranas.-

Esta circunstancia ha sido constatada experimentalmente por J. Perrin y Choucroun, los que dadas las dificultades que presenta la medida precisa de los intersticios capilares, imaginaron emplear membranas constituídas por gránulos insolubles de goma guta o mastic, de dimensiones conocidas, cuidadosamente seleccionados por medio de una centrifugación fraccionada.-

Clasificación de las substancias desde el punto de vista de su " fuerza osmótica".-

Graham ha realizado minuciosas experiencias sobre un gran número de cuerpos con el objeto de ver si existía una relación entre su constitución química y su " fuerza osmótica "; habiendo llegado, como resultado de sus investigaciones, a agrupar las substancias en la siguiente forma:

I - Substancias cuya fuerza osmótica es despreciable desde el punto de vista electro-osmótico.-
Figuran en esta categoría un conjunto de cuerpos, cuya característica común es la de no ser electrolitos; por ejemplo la sacarosa, glucosa, alcohol, tanino, goma arábiga, etc.-

II - Substancias cuya fuerza osmótica es apreciable, aunque muy reducida, tales como el cloruro de sodio, cloruro de calcio, sulfato de sodio, sulfato de magnesio,etc.-

III - Substancias cuya fuerza osmótica es grande o muy grande. En esta categoría figuran en primer término sales ácidas o básicas que se hidrolizan con facilidad; como por ejemplo los carbonatos de sodio y de potasio, los cloruros de aluminio, de cobre y de estaño, el nitrato de plomo, etc.-

IV - Substancias que presentan una fuerza osmótica negativa importante, tales como los ácidos fuertes monovalentes, algunos ácidos divalentes y sales ácidas como el tricloruro de oro, el bicloruro de estaño, etc.-

Vemos pues, que las soluciones de los cuerpos no electrolitos, ante las cuales, las membranas se manifiestan indiferentemente permeables, no engendran movimientos osmóticos ni polarizan dichas membranas.-

En cuanto a las soluciones de sales neutras que polarizan a los séptums muy débilmente, engendrarán movimientos osmóticos muy pequeños.-

Por el contrario, todos los electrolitos que engendran ósmosis elevadas, ya sean positivas, o negativas, polarizan muy fuertemente a las membranas.-

Referencias bibliográficas.-

La perméabilité sélective des membranes - Comunicación presentada por P. Girard al 3er, Conseil de Chimie realizado en el Instituto Solvay en 1928.-

Osmose, dialyse y ultrafiltratión por Genin.-

Traité de Biocolloïdologie por Kopaczewski.-

Capítulo XII.-

Adsorción.-

La designación adsorción corresponde a una serie de fenómenos, que se consideraban antes al igual que muchos otros de diversa índole, bajo el término general de absorción.-

Bajo esta última designación se encuentran comprendidos todos los casos en que una substancia, aparentemente desaparece al introducirse en el seno de otra.-

Así por ejemplo, el agua absorbe de este modo al anhidrido carbónico, el carbón de madera absorbe al anhidrido sulfuroso, el cloruro de plata absorbe al amoníaco, el ácido sulfúrico absorbe al vapor de agua, el negro animal absorbe las impuresas coloreadas de las disoluciones etc.-

En realidad, todos estos casos no son semejantes y las leyes que rigen los fenómenos respectivos , cambian de uno a otro.-

Se dice que hay adsorción, cuando una substamcia líquida, gaseosa o sólida, se fija a otra substancia sólida, sin quese produzca disolución ni reacción química alguna.-

De cauerdo con esta defihición es indudable que el ácido sulfúrico no adsorbe al vapor de agua, ni el cloruro de plata al amoníaco, puesto que en ambos casos se desarrolla una reacciém química.-

Tampoco adsorbe el agua al oxígeno o al anhidrido carbónico, puesto que en realidad se trata de un fenómeno de disolución.-

Por el contrario, el carbón adsorbe al anhidrido sulfuroso y el negro animal adsorbe a las materias colorantes, puesto que en ambos casos no se produce reacción química alguna entre la adsorbente y el cuerpo adsorbido y tampoco se trata de un fenómeno de disolución.-

Los fenómenos de adsorción son muy comunes; la arcilla, la alúmina precipitada, la sílice, los ocres,etc. adsorben a las materias colorantes. Las fibras textiles y los tejidos, tales como la piel, tienen propiedades semejantes.-

Una industria entera, la tintura, está fundada sobre la existencia de los fenómenos de adsorción.-

Analizando las circunstancias en que estos fenómenos se desarrollan, se ve aparecer una condición importante; las acciones que se producen, son acciones de superficie, observándose que el fenómeno es tanto más acentuado, cuanto mayor es la superficie que el sólido adsorbenet presenta a la substancia adsorbida,-

---

Un gas o un vapor colocado en contacto con un líquido en el que es soluble, se disuelve en este líquido hasta que la tensión* de vapor de este cuerpo en el espacio en contacto con la fase líquida; por consiguiente se establecerá el equilibrio entre la fase líquida y la fase gaseosa, cuando se haya obtenido la igualdad de las dos tensiones de vapor,-

En estas condiciones, el vapor se disuelve de un modo uniforme en el disolvente y la cantidad de vapor disuelta por unidad de volúmen del disolvente es independiente de la superficie de contacto de ambas fases.-

Es indudable que aún cuando esta superficie no interviene en el resultado de la disolución, influye sobre la velocidad con que se llega al estado de equilibrio.-

En realidad, la concentración de vapor disuelto en la superficie del líquido es más elevada que en el interior de éste, pero en la mayoría de los casos la relación entre las dos concentraciones es de vecina a la unidad.-

Si se coloca a una gas o vapor en contacto con una substancia sólida, el gas o el vapor, tiene como en el caso precedente una tendencia a disolveres en el sólido, pero con acumulación de vapor en la superficie de éste.- En efecto, como la solubilidad propiamente dicha de los gases o de los vapores en la mayor parte de los sólidos es prácticamente nula, la cantidad de substancia disuelta en el interior del sólido, es por lo general despreciable.-

Sin embargo, hay un gran número de productos sólidosque tienen la propiedad de absorber o de "adsorber" los gases y los vapores, algunos de éstos en proporciones importantes.-

Entre éstos productos se encuentran el carbón activado por calentamiento a alta temperatura en prsencia de vapor, el carbón de antracita activado, la gel de sílice, la gel de hidróxido férrico etc.-

Aún no es conocido el mecanismo según el cual, se desarrolla este fenómeno de adsorción, no habiendo sido posible realizar su estudio ni aún empleando los ultramicroscopios más potentes.- Sin embargo, como consecuencia de estudios muy serios llevados a cabo por numerosos investigadores, es posible suponer que el fenómeno de adsorción es el resultado de la combinación de tres fenómenos.-

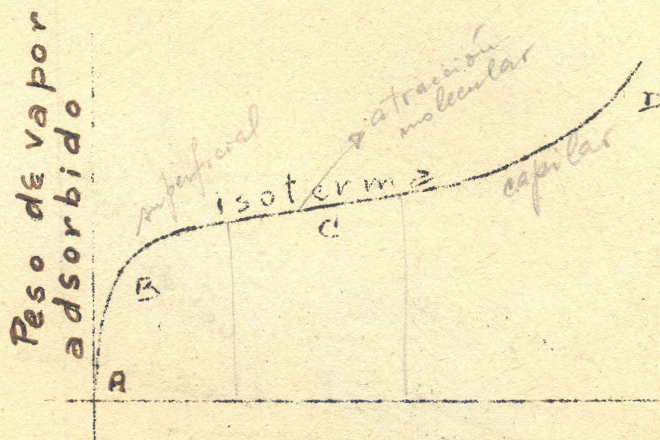
El primero de estos fenómenos es probablemente la formación en la superficie del sólido absorbente, de una capa de vapor absorbiod de espesor molecular.- El segundo fenómeno es la formación de una segunda capa debido a la atrabción que existe entre el sólido y el vapor y cuyo espesor depende de la importancia de esta atracción.-

---

* vapor del cuerpo disuelto, sea igual a la tensión

El tercer fenómeno es la formación en la supereficie del adsorbente de pequeños tubos capilares, invisibles al microscopio y que atraviesan la capa de vapor condensado.-

Estos tres fenómenos se presentan simultáneamente en el curso de una adsorción y su importancia es más o menos grande según la naturaleza del adsorbente.- Es posible demostrar su existencia mediante el estudio del siguiente diagrama en el que puede verse que el peso del vapor absorbido por unidad de peso del adsorbente, es una función de la tensión parcial del vapor en equilibrio con el sólido.-





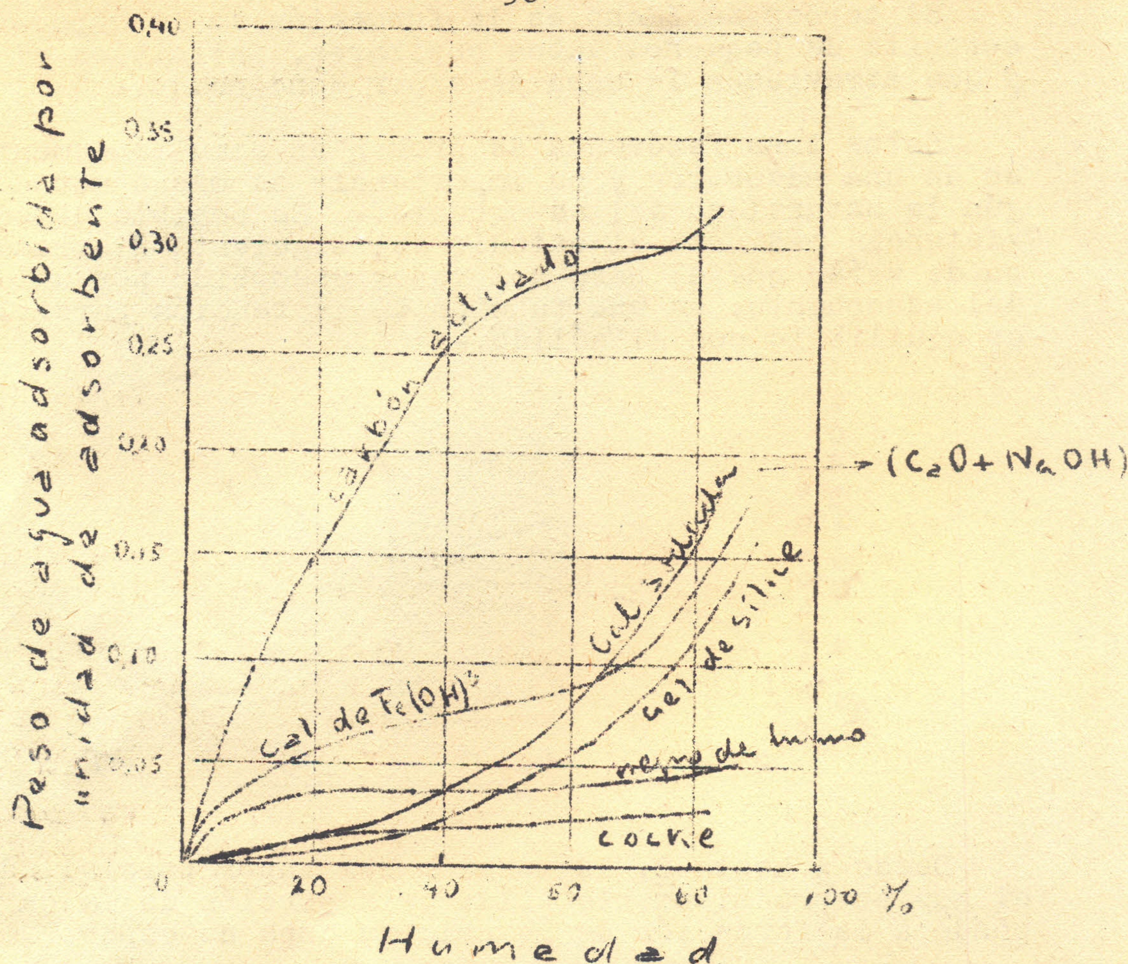
Desde A hasta B, la tensión del vapor parcial, del vapor en el gas es prácticamente nula; esta porción de la curva corresponde a la formación de la primera capa de espesor molecular.-

Cuando la primera capa está saturada, es necesario elevar la tensión de vapor para aumentar el peso de vapor adsorbido; lo cual está representado por el trozo B C de la curva.-

La adsorción es en este caso debida a una atracción molecular entre el sólido y el vapor.-

Finalmente en la última porción C D de la curva, la adsorción proviene de fenómenos capilares.-

En el diagrama siguiente, puede compararse la actividad de adsorción de diferentes substancias, con respecto al agua contenida en el aire húmedo a la temperatura de 25 º.-



Las curvas que figuran en el diagrama pomen en evidencia, cual de las tres fenómenos mencionados, es el que tiene más importancia en proceso de adsorción particular a cada produsto adsorbente.-

Se ve así que la adsorción por el carbón activado es debido principalmente a un fenómeno de atracción, mientras que en la adsorción por la gel de sílice predomina el fenómeno capilar.-

Finalmente la gel de hidró[illegible] férrico goza desde este punto de vista, de propiedades intermedias.-

El estudio de estos fenómenos ha puesto en evidencia que la porosidad no es característica principal de los productos adsorbentes, puesto que la piedra pómez producto extremadamente poroso, no posee ninguna cualidad adsorbente.-

---

El estudio de la relación que liga a la cantidad de vapor adsorbido y a la tensión de vapor parcial, ha sido objeto de numerosos trabajos, particurlarmente en el caso de los adsorbentes similares a la gel de sílice, habiéndose llegado

Carbón activado: carbón de leña al que se le aumenta la porosidad.

a la siguinet ecuación empírica establecida por Patrick:

$$V = K \left(\frac{p\sigma}{P} \right)^{1/n}$$

Siendo ; V el volémen de vapor condensado, medido al estado líquido por unidad de peso del agènte adsorbente.-

Siendo p , la tensión parcial del vapor adsorbido en equilibriocon el sólido.-

P la tensión de vápor del líquido a la temperatura de equilibrio.

σ la tensión superficial del líquido a la temperatura de equilibrio.-

K y n, constantes independientes de la naturaleza del vapor, pero dependientes de las propiedades físicas del adsorbente.-

Esta ecuacmón, tal como ha dido establecida por Patrick, es únicamente aplicable a los casos en que la adosrción es debida a la condensación capilar, no pudiendo por lo tanto aplicarse cuando la adsorción es motivada por laatracción molecular.-

Conociendo las constantes K y n de un agente adsorbente dado, del tipo gel de sílice, es posible calcular mediante la ecuación de Patrick, el volúmen de vapor condensado por adosrción de un agente sólido.-

Así por ejemplo si se pone a la gel de sílice en contacto con anhidrido sulfuroso puro a la temperatura de 30º: cuando se llega al equilibrio, la tensión parcial del anhidrido sulfuroso es de 600mm de mercurio.-

Como para el anhidrido sulfuroso se tiene:

$$K = 0\ 1038 \qquad \frac{1}{n} = 0.447.$$

si se deseara conocer la cantidad de anhidrido sulfuroso adsorbido por la unidad de peso de gèl de sílice, bastaría aplicar la ecuación de Patrick, que se presentaráa bajo la siguiente forma:

$$V = 0.1038 \left(\frac{p\sigma}{P} \right)^{0.447}$$

La tensión de vapor del anhidrido sulfuroso líquido, es a la temperatura de 30º, igual a 3496 mm de mercurio, luego:

$$P = 3496 \text{ mm.-}$$

Por otra parte se tiene para el anhidrido sulfuroso en esas condiciones:

$$\sigma = 22\ 75$$

$a = \alpha C^{1/n}$ Freudich

Por consiguiente:

$$V = 0.1038 \left(\frac{600 \times 22.75}{3496} \right) 0.447 = 0.191 cc.$$

es decir que cada gramo de gel de sílice adsorberá 0.191 cc. de anhidrido sulfuroso.-

Como la densidad del anhidrido sulfuroso líquido, es a la temperatura de 30º igual a 1.3556, se adsorberán por cada gramo de gel:

$$0.191 \times 1.3556 = 0 \text{ gr } 258 \text{ de } SO^2 \text{ líquido.} -$$

En algunos casos el cuerpo adsorbido esperimenta una variación tal, que al penetrar dentro del adsorbente, adquiere propiedades de que carecía al estado libre.-

Así el hdrógeno adsorbido por el platino o el paladio es mucho más activo que cuando está libre; se admite que en este caso, las moléculas de hidrógeno se descomponen en sus átomos y quizás lleguen hasta separarse los electrones y los núcleos atómicos.-

Laenergía requerida para estos procesos de disociación es suministrada por el calor de adsorción, el que en ciertos casos alcanza a valores considerables.-

---

Referencias bibliográficas.-

L[illegible] états physiques de la matiére.- po r Maurain.-

Tratado de química física - por Eggert.-

Traité de Chimie générale - Por Nernst.-

Chymic Physique - por Washburn.-

La recupération des solvants volatils - por Robinson.-

SEGUNDA PARTE

CINETICA QUIMICA

Capítulo XIII.-

La velocidad de las reacciones químicas.-

Ley de la acción de las masas.-

Entre los fenómenos que se manifiestan durante el proceso de las reacciones químicas, se destacan en priner término, la desaparición parcial o total de los cuerpos que intervienen en ellas, motivada por su transformación, la que origina nuevos cuerpos, cuya presencia al igual que la desaparición de los cuerpos reaccionantes, constituye un elemento importantísimo en el estudio de los numerosos fenómenos relacionados con la transformación de la energía y la afinidad química.-

La experiencia cuotidiana del laboratorio pone de manifiesto que una gran parte de las reacciones químicas, no se producen instantáneamente, sino que exigen plazo de tiempo para desarrollarse.

Si se vierte en un tubo de ensayo que contenga una solución de cloruro de bario, unas gotas de solución de sulfato de calcio, se observará la formación instantánea de un precipitado blanco, que pone de manifiesto la reacción entre los cuerpos mencionados.

Si se observa en igual forma la reacción entre las soluciones de sulfato de aluminio y ferrocianuro de potasio, se verá que la aparición del precipitado gelatinoso, indicio de que se produce la reacción, se presenta en forma extremadamente lenta.

Por consiguiente, la reacción química entre cuerpos afines se produce dentro de plazos de tiempo muy variables. La Mecánica Química es la parte de la Química que tiene por objeto el estudio de las reacciones químicas, desde el punto de vista que las estamos considerando.-

La Mecánica Química está fundada sobre una Ley establecida por Gulberg y Waage en 1864, como consecuencia de estudios experimentales y que puede expresarse dentro de los siguientes términos:

"La acción química, en cada una de las fases del proceso de fenómenos que constituyen la reacción química, es proporcional a las masas activas de las substancias prsentes en el tiempo considerado."

Correspondiendo las "masas activas", a las cantidades de las substancias reaccionantes, contenidas en la unidad de volumen; cuyas concentraciones pueden expresarse en función del número de equivalentes contenidos en la unidad de volumen (1000 cc); la Ley de la acción de las masas puede establecerse bajo unaforma más sencilla:

"La velocidad de evolución de un sistema de cuerpos dados es proporcional al producto de las concentraciones de los componentes del sistema, en el tiempo que se considere."

No siendo posible deternenos en la demostración matemática de esta Ley basada en la Termodinámica, la deduciremos mediante un razonamiento fundado en la Teoría Cinética.

Si introdujéramos en un recipiente hermético, una molécula, de cloro y otra de hidrógeno, las que podríamos considerar como dos minúsculas esferas sometidas al movimiento incesante de agitación característico del estado fluidal; al cabo de un cierto tiempo, por azar, se produciría el choque de las dos moléculas y por consiguiente la combinación de los cuerpos considerados.

Si se introducen en el recipiente dos moléculas de cloro y una de hidrógeno, las probalidades de choque de las moléculas, se habrán duplicado, por lo que si llamamos t al tiempo transcurrido para producirse el choque de las moléculas en el primer ejemplo; en el caso que estamos considerando, el tiempo en quesse produciría la combinación del cloro y el hidrógeno sería problablemente igual a $\frac{t}{2}$.

Si se introducen dos moléculas de cloro y dos de hidrógeno en el recipiente, las probalidades de choque serían cuatro veces mayores que en el rpimer caso y el tiempo probable en que se produciría la reacción sería igual a $\frac{t}{4}$.

Generalizando, si se introducen n moléculas de cloro y m de hidrógeno, en el recipiente, las probalidades de choque serían m x n veces mayores que en el primer caso, por lo que el tiempo en que se produciría la reacción sería igual a $\frac{t}{mn}$.

Vemos pues que los tiempos probables en que se producirían los choques entre las moléculas de cloro e hidrógeno serían inversamente proporcionales al producto del número de moléculas de cada uno de los grupos presentes en el medio en que se produce la reacción; y por consecuencia, las velocidades con que se producirían las reacciones serían directamente proporcionales al producto mencionado.

Si estudiamos ahora, la reacción entre p equivalentes de cloro y q equivalentes se hidrógeno, podremos establecer, en virtud de la Ley de las proporciones definidas que la velocidad de la reacción entre los dos cuerpos, será proporcional al producto p q.

Finalmente, considerando que las concentraciones en Mecánica Química, se expresan en función del número de equivalentes contenidos en la unidad de volumen, tendremos que la velocidad de reacción entre los cuerpos mencionados, será proporcional a las concentraciones de los mismos, es decir, lo que establece la Ley de Gulberg y Waage.

Como dijimos anteriormente, con la reacción química se produce la desaparición parcial o total de los cuerpos que intervienen en ella; es decir que las concentraciones de los mismos, disminuirán durante el proceso de la reacción llegando en muchos casos a anularse, al finalizar la reacción.

Es evidente que cuanto más rápida sea la reacción, la disminución de concentración de los cuerpos reaccionantes, será mayor.
Teniendo en cuenta estas consideraciones, se ha llegado a expresar la velocidad de reacción, en función de las dos cantidades variables durante el fenómeno: concentración y tiempo (considerando invariables la presión y temperatura).
Suponiendo que en una reacción monomolecular sea Co, la concentración del cuerpo que se transforma, correspondiendo al tiempo to y c, la concentración en el tiempo t; la velocidad media de la reacción sería:

$$V_m = \frac{c-co}{t-to} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

l. La velocidad instantánea de la reacción estaría dada por la expresión:

$$(1) \qquad v = - \frac{dc}{dt}$$

en la que aparece el signo negativo por ser los incrementos diferenciales de concentración y tiempo, de distinto signo.
Si llamamos x al valor absoluto de la disminución de concentración correspondiente al tiempo t , tendremos:

$$C = Co - x$$

Diferenciando miembro a miembro:

$$dc = - dx$$

Reemplazando el valor de dc, en la expresión (1), tendremos:

$$V = \frac{dx}{dt}$$

De acuerdo con la Ley de las proporciones definidas y con la definición de concentración, establecida anteriormente, la disminución de concentración sufrida en el tiempo t, por los múltiples cuerpos que constituyen un sistema en evolución, será idéntica; por lo cual, para determinar la velocidad de reacción del sistema, bastará estudiar la variación de concentración de uno de los constituyentes.-

Velocidad de reacción en sistemas monomoleculares.-

Los sistemas monomoleculares, o de primer orden, son aquellos en que una molécula de la substancia, sufre un cambio de concentración.
Siendo c , la concentración inicial de la substancia reaccionante, la concentración en el tiempo t , será igual a:

$$c - x$$

Por lo cual, aplicando la Ley de acción de las masas:

$$(2) \quad v = k (c - x)$$

Pero por otra parte: $v = \frac{dx}{dt}$

De donde:

$$\frac{dx}{dt} = k (c - x)$$

Separando variables:

$$\frac{dx}{c - x} = kdt$$

Integrando miembro a miembro:

$$- L (c - x) + C = kt$$

Para $t = o$, $x = o$; luego:

$$- Lc + C = o \quad ; C = Lc$$

Por consiguiente:

$$- L (c - x) + Lc = kt$$

De donde:

$$(3) \quad k = \frac{1}{t} L \frac{c}{c-x}$$

En consecuendia, la velocidad de reacción en un sistema monomolecular, se obtendrá reemplazando el valor k, de la ecuación (2) :

$$v = \frac{1}{t} (c - x) L \frac{c}{c - x}$$

Las transformaciones radioactivas constituyen un ejemplo perfectamente definido de reacciones monomleculares.

Una característica interesante de los cuerpos radioactivos es el " período", o sea el tiempo que deberá transcrrir para que la cantidad inicial del cuerpo cuyo proceso de transformación se esté considerando, se reduzca a la mitad. En otras palabras: el tiempo para la cual la concentración inicial c, se reduce a

$$\frac{c}{2}$$

De la ecuación (3) podemos despejar el valor de t:

$$t = \frac{1}{k} L \frac{c}{c - x}$$

Como en este caso particular:

$$c - x = \frac{c}{2} \quad ; \quad x = \frac{c}{2}$$

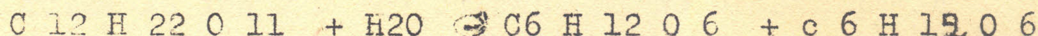
Reemplazando x por su valor :

$$t_m = \frac{1}{k} L \frac{2c}{c} = \frac{1}{k} L\, 2$$

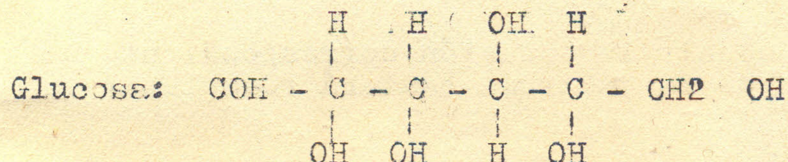
Como el valor de la constante k puede determinarse experimentalmente, reemplazando en la fórmula (3) los valores de t y x, por los obtenidos durante la observación del proceso de transformación de la substancia, es evidente que la determinación del valor T_m no ofrece difilcultades.-

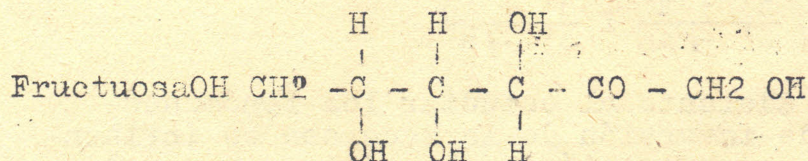
Un caso particularmento interesante de reacciones monomolecualres, es el que presenta el fenómeno del la " inversión " de la sacarosa.

La hidrolisis de la sacarosa en presencia de los ácidos, se produce de un modo espedial: la sacarosa se combina con los elementos del agua y se transforma en glucosa y fructuosa:



La glucosa y fructuosa son dos isómeros cuya constitución esquemática puede representarse en la siguiente forma:





La sacarosa es dextrógira, mientras que la glucosa y fructuosason levógiras; por consecuencia el proceso de la reacción puede ser observado por medio del polarímetro.

La substancia no invertida, desvía el plano de polarización hacia la derecha, mientras que los productos de la reacción lo desvían hacia la izquierda.

Supongamos que al iniciarse la reacción, el palno de polarización esté desviado un ángulo a_0 hacia la derecha y que al producirse la inversión completa el plano se haya desviado hacia la izquierda un ángulo a'.

Si en el tiempo t, el plano de polarización se encuentra en una posición a, la variación que habrá sufrido el ángulo de polarización será : $a_0 - a$.

Por otra parte, como la revolución del plano de polarización es proporciomal a las concentraciones, suponiendo que sean c y c - x las concentraciones de la sacarosa en los tiempos t_0 y t, se tendrá:

$$\frac{C_0 - O}{C_0 - C} = \frac{a_0 - a'}{a_0 - a} \quad \therefore \quad \frac{c}{x} = \frac{a_0 + a'}{a_0 - a}$$

Desde que para la inversión total de la sacarosa, o sea para la transformación completa de la cantidad correwpondiente a la concentración c, será necesaria una rotación del plano de polarización hacia la izquierda, igual a ($a_0 + a'$) ; correspondiendo a la transformación de la cantidad x, unar rotación hacia la izquierda igual a ($a_0 - a$).

Por consiguiente:

$$x = c\,\frac{a_0 - a}{a_0 + a'}$$

Reemplazando en la fórmula (3) a x por el valor hallado, se tendrá:

$$k = \frac{1}{t}\,L\,\frac{a' + a_0}{a' + a}$$

De donde, para deducir la ecaución correspondiente a la velocidad de inversión de la sacarosa bastará reemplazar en la ecuación:

$$v = k\,(\,c - x\,)$$

los valores de k y x determinados anteriormente con lo que:

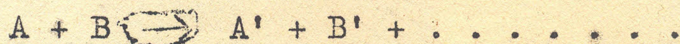
$$v = \frac{1}{t}\,C\,\frac{a' + a}{a' + a_0}\,L\,\frac{a' + a_0}{a' + a}$$

Como veremos más adelante al estudiar los fenómenos catalíticos la velocidad de inversión de la sacarosa es influenciada notablemente por la concentración de los ácidos presentes

durante el fenómeno, la que permanece invariable durante el proceso de transformación.

Reacciones bimoleculares.-

Supongamos el sistema constituído por dos moléculas corres dientes a los cuerpos A y B , que se transforman de acuerdo co la siguiente ecuación química:



$$A + B \rightleftarrows A' + B' + \ldots\ldots$$

Teniendo en cuneta las consideraciones expuestas anteriormente:

$$v = \frac{dx}{dt}$$

De acuerdo con la Ley de acción de las masas, siendo a y b las concentraciones iniciales de los cuerpos reaccionantes, tendremos:

$$(4) \quad v = k\,(a - x)\,(b - x)$$

De donde:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(b - x)$$

Separando variables:

$$\frac{dx}{(a - x)\,(b - x)} = k\,dt$$

Integrando miembro a miembro:

$$\frac{1}{a - b}\, L\, \frac{x - a}{x - b} + C = kt$$

Para t = o ; x = o, luego:

$$\frac{1}{a - b}\, L\, \frac{a}{b} + C = o \;; \quad C = - \frac{1}{a - b}\, L\, \frac{a}{b}$$

Por consiguiente:

$$\frac{1}{a - b}\, L\, \frac{x - a}{x - b} - \frac{1}{a - b}\, L\, \frac{a}{b} = kt$$

De donde:

$$K = \frac{1}{t} \quad \frac{1}{a - b}\, L\, \frac{b}{a}\, \frac{x - a}{x - b}$$

En consecuencia, la velocidad de reacción en un sistema de segundo orden se obtendrá reemplazando k, en la ecuación (4), por el valor calculado:

$$v = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} (a-x)(b-x) \; L \frac{b}{a} \frac{x-a}{x-b}$$

Se puede llegar a expresiones mucho más sencillas que las precedentes, si se parte de concentraciones iniciales idénticas para los cuerpos reaccionantes, en tal caso las ecuaciones a considerar serían :

$$v = \frac{dx}{dt}$$

$$(5) \quad v = k(a-x)^2 \quad \text{Suponiendo } a = b$$

De donde:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

Separando variables:

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kdt$$

Integrando miembro a miembro:

$$\frac{1}{a-x} + C = kt$$

Para t = o , x = o , luego:

$$\frac{1}{a} + C = o \quad ; \quad c = -\frac{1}{a}$$

Por consiguiente:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

De donde:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

y por lo,tanto,reemplazando k, en la ecuación (5) por el valor hallado anteriormente, se tendrá:

$$v = \frac{1}{t}\,\frac{x}{a}\,(a - x)$$

Un caso de reacción de segundo orden, fácil de setudiar, es el que se prsenta en el fenómeno de saponificación de los esteres por los álcalis.

En el caso se saponificación del acetato de etilo por la sosa, reacción que puede expresasrse por la ecuación química:



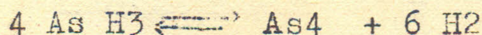
$CH_3\ COO\ C_2H_5\ +\ Na\ OH \rightarrow Ch\ CH_3\ COO\ Na\ +\ C_2H_5\ OH$

la velocidad de reacción puede determinarse en función de la disminución de concentración de la sosa, la cual se obtiene fácilmente mediante un sencillo ensayo alcalinimétrico.- De esta manera se ha encontrado para k un valor medio igual a 2,36, a la temperatura de 10º.-

Por medio de razonaminetos y métodos de cálculo semejantes a los empleados para deducir las expresiones correspondientes a las velocidades de reacción en los sistemas de primero y segundo orden, determinaríamos las fórmulas correspondientes a reacciones polimoleculares, las que no entraremos a estudiar, porque el número de reacciones de orden superior al tercero, cuyo desarrollo puede ser observado experimentalmente en las condiciones de presión y temperatura ordinaria es muy limitado.

La Mecánica Química ha dado a la Ciencia, datos interesantísimos, muy especialmente en lo se refiere al orden de las reacciones químicas, característica indispensable para establecer la ecuación química correspondiente. En las investigaciones realizadas en los últimos años, se ha llegado a la conclusión de que la ecuación química no permite en todos los casos deducir el orden de una reacción, el que puede ser establecido mediante el estudio de la velocidad con que se produce el proceso químico correspondiente.

Así por ejemplo, Van't Hoff estableció la ecuación química correspondiente a la descomposición del hidrógeno arseniado bajo la forma:



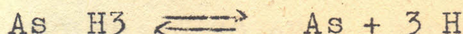
$4\ As\ H_3 \rightleftharpoons As_4\ +\ 6\ H_2$

en la que se determinaron los coeficientes moleculares teniendo en cuenta la condición de que no aparecieran en el segundo miembroel arsénico o hidrógeno atómicos. Al estudiar desde el punto de vista de la mecánica química, la velocidad de descomposición del hidrógeno arseniado, se observó que había una discordia entre los valores deducidos experimentalmente y los resultados obtenidos reemplazando en las ecuaciones correspon-

dientes a la reacciones de cuarto orden, los valores de x y v determinados en función del desprendimiento de hidrógeno.

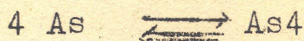
Se observó también, al mismo tiempo que había una coincidencia rigurosa entre los valores deducidos experimentalmente y los obtenidos mediante la aplicación de las expresiones características de las reacciones de primer orden.

La Mecánica Química vino pues, a poner en evidencia, que la ecuación química correspondiente a la reacción considerada, no es la establecida por Van't Hoff, sino la que se expresa a continuación:

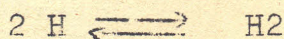


$$AsH_3 \rightleftharpoons As + 3\,H$$

Por lo cual el proceso químico de descomposición del hidrógenoarseniado, estaría constituído por una reacción principal, cuya ecuación química se acaba de establecer, seguida de dos reacciones secundarias prácticamente instantáneas:



$$4\,As \rightleftharpoons As_4$$



$$2\,H \rightleftharpoons H_2$$

correspondientes a la agrupación de los átomos que constituyen las moléculas de los cuerpos resultantes, los que jamás se presentan bajo la forma atómica.

Influencia de la temperatura en la velocidad de las reacciones.-

Las investigaciones de laboratorio, ponen de manifiesto que la velocidad de las reacciones aumenta en forma considerable con la temperatura. Así, el hidrógeno y el oxígeno se combinan a la temperatura de 700º con explosión; a los 300º, la combinación se produce en forma gradual, de tal modo que es posible seguir el curso de la reacción; a la temperatura ordinaria la velocidad de esta reacción es tan pequeña, que es imposible percibirla dentro de los plazos de tiempo que nos son accesibles.-

Empíricamente se estableció que la velocidad de reacción se acelera con el aumento de temperatura. Van't Hoff estableció la fórmula:

$$K_1 = K_0\, e^{\frac{A\,(T_1 - T_0)}{T_0\,T_1}}$$

Comprobada por Arrhenius, en la que K_1 y K_0 son los coeficiwntes de velocidad a las temperaturas T_1 y T_0 ; A es una constante númerica y e la base de los logaritmos neperianos.

Harcourt ha expresado la relación entre los coeficientes K_1 y K_0 , bajo la siguiente forma:

$$K_1 = K_0 \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{28,5}$$

Por regla general, para un aumento de temperatura de 10º, corresponde una velocidad de reacción de 2 a 4 veces mayor; de modo que el cálculo más pesimista permite prever que una reacción, se producirá a 100º con una velodidad 1024 (2^{10}) veces mayos que a 0º, lo que viene a justificar el hecho de que cuerpos aparentemente inertes a la temperatura ordinaria, reaccionen enérgicamente al calentarlos.-

---

La gran mayoría de las reacciones van acompañadas de un desprendimiento de calor, que en ciertos casos puede alcanzar proporciones considerables.

Si la reacción se produce lentamente, el calor desprendido en la reacción, se pierde por conducción o radiación, en el ambiente y la temperatura del sistema reaccionante se mantiene sensiblemente invariable. Pero en algunas reacciones, la cantidad de calor desprendido es de importancia tal, que una parte queda en el medio en que se produce la reacción, con lo que la velocidadde transformación se acelera.

Como al aumentar la velocidad de reacción, aumenta la cantidad de calor desprendida por unidad de tiempo, se desarrollará el proceso en forma rápidamente progresiva, que termina con la transformación completa y en muchos casos, casi instantánea de los cuerpos que intervienen en la reacción, tal como puede observarse en lo fenómenos de explosión.-

---

Cápítulo XIV.-

La Catálisis.-

Generalidades sobre la Catálisis.-

Aún cuando ha sido Berzelius el primero en hablar de transformaciones catáliticas, en el año 1835, es indudable que estas reacciones eran conocidas desde muchos siglos atrás. Así por ejemplo, la fermentación alcohólica que según veremos más adelante es una reacción catalítica, ha sido utilizada desde los tiempos más remotos en la produción de licores alcohólicos, en la de vinagre y en otros productos esenciales en est género.

Por otra parte, la fabricación de substancias que por esencia entran dentro de la definición de " Productos Químicos ", la preparación de un éter por acción de ácido sulfúrico sobre el alcohol era familiar a los alquimistas; finalmente allá por el año 1740 Roebuck y otros presintieron el procedimiento de febricación del ácido sulfúrico por las cámaras de plomo, en el que grandes cantidades de anhidrido sulfuroso son oxidadas al estado de ácido sulfúrico utilizando proporciones relativamente bajas de óxidos de Nitrógeno. Al comenzar el siglo XLX, Clement y Desórmes así como Sir Humphrey Davy, estudiaron el mecanisnmo de esta oxidación y demostraron que lo óxidos de Nitrógeno ejercen una acción que responda a la definición actual de catalisador.

Davy también hizo conocer un cierto número de transformaciones químicas interesantes, que eran iniciadas por la acción de un hilo de platino o musgo de platino calentados al rojo, tales como la combinación del óxigeno con el hidrógeno, con hidrocarburos volátiles o con alcoholes. Estas han sido precisamente unas de lasprimeras investigaciones científicas del dominio conocido actualmente bajo el nombre de Catálisis Heterogénea o Catálisis en la superficie de los sólidos.

Este investigador también puso en evidencia el envenenamiento o acción retardatriz ejercida sobre el platino por ciertos gases tales como el hidrógeno sulfurado, otros compuestos gaseosos de azufre, el amoníaco,etc. Un poco más tarde, pero antes de que Berzelius hubiera dado una designación a estos procedimientos, Faraday amplió las observaciones de Davy sobre el platino, emitiendo ideas, que aun se aceptan respecto al mecanismo de la acción de contacto y a las condiciones necesarias para mantener la actividad completa de la masa de contacto.

Como hemos dicho anteriormente, al considerar Berzelius un cierto número de transformaciones químicas cuyo mecanismo era difícil de comprender desde el punto de vista de las teorías químicas admitidas en su época, emitió la idea de que estos fenómenos, que en muchos casos sólo parecián desarrollarse en presencia de un agente específico, debían ser debidos a una fuerza que denominó " fuerza catalítica", Los agentes que ejercían esta acción eran por consecuencia los "catalisadores" y Berzelius consideraba que aquella fuerza debería ser una nueva forma o una ma-

nifestación especial de la afinidad química.

Algúnos años más tarde, al estudiar fenómenos más o menos análogos desde el punto de vista de la acción de los fermentos, Liebig concibió su teoría vibratoria de la catálisis, según la cual la catálisis sería simplemente un caso de vibración molecular que al sincronizar con el de otras moléculas, o por lo menos al comunicarse a éstas provocaría su desintegración. Las observaciones experimentales realizadas desde este punto de vista, no confirmaron la teoriá de Liebig, la que ha pasado al olvido.

Durante el siglo XIX, la clasificación de los fenómenos catáliticos y las consideraciones clásicas sobre la catálisis han sido bastante confusas y podremos dejarlas a un lado, para pasar al estudio de las teorás modernas emitidas por Ostwald.H.E.Amstrong y otros. Estas teorías podría al principio clasificarse en dos grupos distintos: Las teorías basadas en factores puramente físicos y lasteorías que admitían la hipótesis de la formación de cuerpos intermedios que se acercaban a compuestos químicos definidos. Finalmente, estos puntos de vista algo divergentes han sido sintetizados en la teoría actual del mecanismo de la catálisis que supone un fenómeno de adsorción o la formación de un compuesto intermediario inestable.

Teorías sobre la Catálisis.-

Al considerar Ostwald em 1888 las primeras concepciones sobre la catálisis emitidas por Berzelius, Liebig, etc. , estableció una serie de criterios al respecto, de las cuales el más importante es la siguiente definición: Los catalisadores son substancias que hacen variar la velocidad de una reacción química sin modificar su energía. Esta definición no es admisible sino en los casos en que el catalisador sólo acelera una reacción química que sin su presencia se desarrollaría con extremada lentitud.

En el curso de la evolución de las teorías catalíticas, numerosos autores han mantenido el criterio de que un catalisador puede provocar realmente una transformación química que en su ausencia no se desarrollaría. Este caso indudablemente podría entrar dentro de la afirmación de Ostwald, admitiendo que la velocidad de estas reacciones sería infinitamente lenta en ausencia del catalisador; sin embargo es también evidente que ningún catalisador puede actuar contrariamente a las leyes de la Termodinámica.

El conocimiento actual de la aplicación de estas leyes permite determinar en muchos casos, de una manera general los equilibrios o las condiciones termodinámicas de las transformaciones químicas y si se conocen de una manera suficientemente precisa las constantes físicas o químicas de los compuestos reaccionantes en un caso dado, es posible deducir si una reacción química es termodinámicamnete posible o no; haciendo abstracción de la intervención del catalisador.

Establecidas las condiciones termoquímicas que permi-

ten el desarrollo de una reacción, pueden presentarse dos casos: La acción no puede llevarse a cabo a una velocidad apreciable en ausencia del catalisador, o bien puede desarrollarse con una velocidad determinada. En ambos casos, la presencia de compuestos convenientes puede modifcar en forma sensible la progresión de la reacción de referencia; puede hacer evolucionar a una velocidad notable una transformación que de otro modo no se desarrollaría en forma sensible; es decir, acelerar una reacción lenta o inversamente, disminuir la velocidad normal de la reacción (" Catálisis negativa ").

Desde el punto de vista industrial, es preferible definir a un catalisador, como una substancia que modifica la velocidad de reacción pero que al terminar la transformación química no ha cambiado de composición. En esta definición quedan por consiguiente comprendidos cierto número de casos en que el estado físico del catalisador puede sufrir cambios en transcurso del desarrollo de la reacción principal. Químicamente hablando, las transformaciones catáliticas se desarrollan de acuerdo con las leyes termodinámica y por consiguiente no constituyen una excepción a los principios generales de la cinética química y a la ley de acción de masa. Sin embargo, como veremos más adelante, para aplicar la ley de acción de masa, es indispensable tener un conocimiento perfecto de las condiciones particulares del mismo sistema catalítico.

Es corriente clasificar las acciones catalíticas en dos categorías: Las que se desarrollan en un sistema homogéneo en que todas las substancias que intervienen se encuentran en la misma fase, o los que corresponden a sistemas heterogéneos, es decir, aquellos en que un catalisador sólido produce un cambio químico en un sistema enteramente líquido, enteramente gaseoso o líquido y gaseoso.

La distinción de las reacciones catalíticas en homogéneas o heterógéneas tiene una cierta importancia teórica y constituyen la mejor base para la clasificación de las numerosas aplicaciones industriales de la catálisis, las que pueden en esencia ser clasificadas en : Catálisis por contacto con superficies sólidas, Catálisis en sistemas homogéneos, y Métodos de fermentación.

Las catálisis heterogéneas o catíaisis por contacto son las más numerosas y comprenden las catálisis industriales más importantes desde el punto de vista del rendimiento y del valor intrínsico de los productos fabridados.

La categoría correspondiente a las acciones catalíticas en sistemas homogéneos comprende un gran número de procedimientos industriales importantes, antiguos y modernos.

Aún cuando desde el punto de vista industrial estos procedimientos ocupan un segundo plano, comprenden numerosos métodos de hidratación, y esterificación así como algunos otros tipos de transformaciones químicas.

En cuanto a los métodos de fermentación, comprenden los procedimientos industriales en que se utiliza la acción de las enzimas. Estas catálisis bioquímicas son de naturaleza intermedia entre la de los sistemas heterogéneos y homogéneos de catálisis

puramente química; consistiendo en numerosos casos en acciones de contacto que se desarrollan en sistemas aparentemente homogéneos.

Además, estas reacciones se caracterizan por evitar el empleode reactivos químicos suplementarios y por realizarse a la temperatura ordinaria o a temperaturas muy próximas, lo que trae por consecuencia economías de combustibles.

Catálisis por contacto.- heterogéneas.
Teorías sobre la catálisis por contacto.

Hasta 1925 habían dos grupos de teorías bien definidas respecto al mecanismo según el cual un catalisador sólido provoca una transformación química en un sistema constituído por constituyentes al estado líquido o gaseoso; estas teorías podrían clasificarse como teorías físicas y teorías químicas(o del compuesto intermedio) de la catálisis heterogénea.

Las explicaciones físicas de la catálisis estuvieron en un principio fundadas sobre el hecho de que las substancias porosas tales como el platino o el carbón de leña que aceleran reacciones tales como la combinación del hidrógeno y el oxígeno, tienen la propiedad de concentrar los gases en su superficie de película gaseosa. Esta concentración va acompañada de fenómenos térmicos análogos a lso que se obswrvan en la liquefacción de los gases, Teniendo en cuenta estas consideraciones Van't Hoff llegó a la conclusión de que el catalisador llevaba al gas a un estado de concentración y compresión anormales, con lo que se producía una considerable aceleración de la reacción química sin una inetrvención directa del catalisador.

En esa época se suponía que la concentración o adsorción gaseosa formaba una " película de difusión " sobre la superficie del catalisador, cuyo espesor era del orden de algunos diámetros moleculares. La velocidad de una reacción química, acelerada por la acción catalítica venía entonces a ser una función de la velocidad de difusión de los constituyentes del sistema a través de dicha película. Sin embargo, numerosos ejemplos deducidos experimentalmente por Sabatier, vinieron a poner en evidencia que este punto de vista no explicaba la variación de la acción química motivada por la presencia de diferentes catalisadores sobre un mismo sistema químico.

Así por ejemplo, al atravesar el alcohol isobutílico a través del cobre calentado a 300º, se descompone en aldehido isobutílico e hidrógeno; si la misma substancia se pone en contacto con la alúmina a igual temperatura, se forma isobutileno y agua y finalmente si a la misma temperatura, se le pone en presencia del óxido de urano, se forma una mezcla de las cuatro substancias mencionadas.

Un ejemplo aún más interesante lo constituye el caso del ácido fórmico que se descompone por el óxido de zinc en hidrógeno y anhidrido carbónico y que en presencia del óxido de

titano da exclusivamente óxido de carbono y agua.

Por otra parte, las teorías puramente físicas no explivan un fenómeno constatado frecuentemente: la acción selectiva bien marcada de numerosos catalisadores, así como su facultad de producir transformaciones isómeras u otras que ponen de manifiesto la existencia de una relación química estrecha entre el catalisador y la molécula orgánica.

Las investigaciones llevadas a cabo por Lord Rayleigh, W.Lardy y Langmuir han permitido definir claramente la naturaleza física de la adsorción, habiendo demostrado que si bien la " película de difusión " de moléculas adsorbidas puede existir en numerosos casos, la adsorción de un gas por una superficie sólida, da lugar ante todo a una película unimolecular que según Langüir, se mantiene en la superficie por efecto de una cierta fuerza y esta fuerza, por su acción no puede ser distinguida de la afinidad química.

Bajo esta forma, esta teoría física de la catálisis, que ha sido seriamente estudiada en los últimos años por numerosos autores, se acerca mucho a las nuevas ideas sobre " compuesto intermediario " que invocan las teorías químicas de la catálisis

La teoría química o del " compuesto intermediario " fué emitida en primer lugar en 1828 por Rive y Marcet, más tarde fué estudiada por Berthelot a propósito de la descomposición catalítica del agua oxigenada, y finalmente fué considerada por Amstrong quien consideraba que el catalisador formaba con los compuestos reaccionantes una especie de circuito voltaico. Considerando la catálisis desde este punto de vista, la reacción química vendría a constituir una inversa de la electrolisis. Finalmente, las invetsigaciones de Williamson sobre la deshidratación del alcohol por el ácido súlfurico y los trabajos de Squibb relativos a la transformación del ácido acético en acetona por pasaje sobre el carbonato de bario constituyen ejemplos de catálisis en que es posible aislar compuestos intermediarios entre el catalisador y el compuesto orgánico (Sulfato ácido de etilo y acetato de calcio).

Depués del desarrollo extraordinario adquirido a partir de 1910 por el prodedimiento industrial de hidrogenación de los cuerpos grasos, el mecanismo de hidrogenación catalítica en sistemas líquidos ha llamado mucho la atención de la ciencia y de la industria puesto que constituye una prueba de la relación química directa que existe entre el compuesto químico reaccionante y el agente catalisador. Un ejemplo más évidente de esta relación química estrecha lo constituye el fenómeno de hidrogenación selectiva, es decir, la fijación preferencial del hidrógeno, en presencia de un catalisador, por uno, o más centros de hidrogenación, Cuando este hecho se produce, puedeefectuarse la hidrogenación de todos los grupos no saturados presentes, pero estos grupos se hidrogenan sucesivamnete y salvo raras excepciones, los grupos no saturados no son atacados simultáneamnete, considerándose en la actualidad que la hirrogenación selectiva es una regla general y no un caso excepcional.

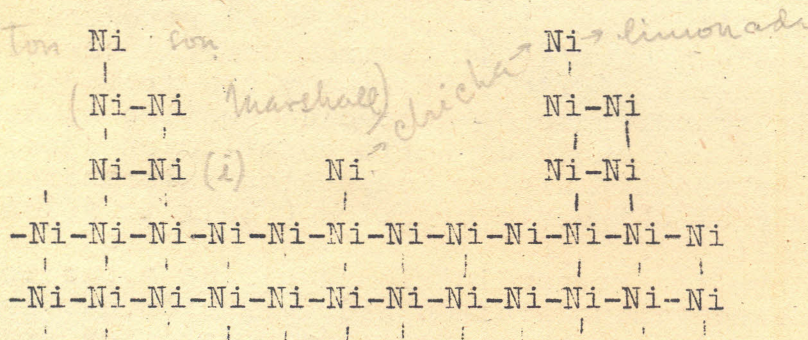
Estos fenómenos constituyen una prueba evidente de que los compuestos orgánicos forman con los catalisadores sólidos, lo

mismo que con el hidrógeno y otros compuestos minerales simples compuestos químicos definidos, aun cuando son raros los casos en que ha sido posible aislar los compuestos intermediarios entre el catalisador y el cuerpo reaccionante.

Como veremos más adelante, para que se desarrolle la acción catalítica, es probablemente esencial que los complejos intermediarios o absorbidos así producidos, sean suficientemete inestables y posiblemente esta orientación de la teoría de la catálisis permitirá llegar a establecer las ecuaciones correspondientes al desarrollo de una transformación catalítica.

Bajo esta forma, la teoría del " Compuesto intermedio" coincide en varios puntos con la teoría de la"película monecular absorbida, y sobre la base de ella los físicos modernos han llegado a la conclusión de que los fenómenos de adsorción que se producen en la catálisis son regulados por fuerzas imposibles de distinguir de la afinidad química, que actúan sobre todo por películas unimoleculares. Los químicos, por su parte han llegado a demostrar la existencia de asociaciones moleculares entre los compuestos reaccionantes y el agente catalisador.

El examen de los rayos X de los catalisadores metálicos de hidrogenación ha demostrado que estos catalisadores poseen la estructura recticular característica del estado cristalino. Sin embargo se observan protuberancias locales a agrupaciones atómicas irregulares en la superficie del cristal, las que Hilditch ha propuesto esquematizar en la siguiente forma:



Los puntos en que se encuentran los átomos"aislados" o bien " semi-aislados " de Níquel, constituyen los ligares en que se encuentra concentrada la actividad catalítica.

a) La importancia que tiene en general la irregularidad de la superficie del catalisador.

b) La posibilidad de reacción del catalisador con otras moléculas por la circunstancia de que los átomos "aislados " de níquel al encontrarse menos saturados son más activos y tienen tendendia más acentuada a ligarse con otros átomos o agrupaciones atómicas extrañas al catalisador, formando así un " complejo intermediario ".

Basándose en estas consideraciones, las últimas teorías sobre fenómenos catlíticos han introducido como cambio fundamental a las ideas anteriores, la consideración no de la

masa del catalisador, sino de ciertos átomos en los que se supone reside la actividad desplegada por aquel.

"Venenos" de los catalisadores.-

Ciertos "venenos" de los catalisadores, por ejemplo el hidrógeno sulfurado y los ácidos pueden actuar transformando definitiva y quimicamente el metal catalítico, aún cuando la cantidad de substancia tóxica necesaria para suprimir completamente la actividad sea inferior a la combinación con el metal en proporciones estoquiométricas.

Muchas otras substancias paralizan la actividad del catalisador recubriendo la superficie catálica e impidiendo el contacto entre el metal y los otros cuerpos reaccionantes; así por ejemplo, Sabatier ha hecho notar que en la hidrogenación en fase vapor, la más pequeña película de vapor orgánico condensado sobre el catalisador basta para detener el proceso de hidrogenación.

En ciertos casos la acción no es permanente y la actividad se restablece cuando la impureza ha sido eliminada del sistema en reacción, como sucede en el caso del envenenamiento del níquel por el óxido de carbono.

La representación del mecanismo de la acción catalítica que sugieren las más recientes teorías permite explicar en forma sencilla el proceso que se desarrolla al envenenar un catalisador.

El "envenenamiento " catalítico es sin duda alguna debido, en primer término al fenómeno que precede a una transformación química, es decir, a la formación de una película monomolecular o de un compuesto inestable en la superficie sólida.

Si la substancia adsorbida es una suspensión coloidal, un líquido o un sólido, como las resinas, alquitranes,etc.,ella impedirá el contacto con las otras substancias reaccionantes.

Si la materia adsorbida tiene una acción química determinada sobre la superficie, por formación de un sulfuro o de otra sal, la naturaleza de la superficie se habrá cambiado en forma permanente y el catalisador se habrá destruído.

La razón por la cual pequeñas proporciones de ciertos "venenos" como el hidrógeno sulfurado, pueden suprimir toda actividad, es la de que los átomos efectivamente activos de los catalisadores son relativamente poco numerosos y se encuentran en la posición más desfavorable para formar compuestos de absorción más estables al ponerse en contacto con las moléculas de los"venenos".

Estimulantes de la Catálisis.-

En ciertos catalisadores se observa un aumento de actividad en presencia de pequeñas cantidades de substancias agregadas, sea al sistema reaccionante, sea al catalisador mismo.

El conocimiento del mecanismo que produce estos cambios está lejos de ser tan completo como el de la acción de los venenos parece sin embargo muy probable que la substancia agregada

(promotor o estimulante) tenga por función producir una variación del estado general de adsorción en la superficie sólida, con lo que la transformación química adquiere una velocidad mayor.

Como consecuencia de esta particularidad se ha llegado al empleo en la industria de Catalisadores metálicos mixtos; así, en la síntesis del amoníaco se ha llegado a reemplazar el Urano u osmio utilizados como catalisadores, por el hierro, el níquel o un metal análogo de bajo precio, asociado a otro metal como el molibdeno o el bismuto. Por otra parte son muy numerosos los casos en que las propiedades de un catalisador metálico son cambiadas o estimuladas por la presencia de trazas de óxidos irreductibles. Uno de los ejemplos mejor estudiados al presente, es la presencia de pequeñas cantidades de óxidos tales como la sílice, alúmina, torina, óxido férrico, etc., sobre la actividad de los catalisadores de hidrogenación, en particular de níquel.

Catálisis Homogénea.-

Las primeras investigaciones cuantitativas concernientes a la teoría de la catálisis en sistemas homogéneos, datan del famoso estudio de Willbelmy sobre la velocidad de inversión de la sacarosa en presencia de los ácidos minerales. Este autor ha demostrado que la cantidad de azúcar invertida en un momento dado es proporcional a la cantidad de azúcar presente en ese momento y que la velocidad de reacción varía con la concentración del ácido y la temperatura del sistema.

Por otra parte, Arrhenius ha demostrado que en soluciones diluídas las velocidades de hidrolisis de la sacarosa por los ácidos minerales son exactamente proporcionales al coeficiente de disociación electrolítica de éstos. Esto pone en evidencia que hay una relación muy estrecha entre la acción catalítica de los ácidos en la hidrolisis y la cantidad de hidrogeniones prsentes, desde que los ácidos más ionizados poseen la actividad catalítica mayor.

Los ácidos y los álcalis tienen una intervención semejante en la hidrolisis de los éteres, habiéndose llegado a la conclusión de que su actividad catalítica es debida a la presencia de hidrogeniones o hidroxiliones provenientes de su disociación electrolítica. Los conocimientos actuales respecto al mecanismo de la catálisis homogénea, dejan aún mucho que desear; Armstrong y sus colaboradores han realizado un esfuerzo considerable en aquel sentido basándose en la teoría de la disociación electrolítica. La hipótesis fundamental emitida por ellos es la de que la acción hidrolítica resulta de una reacción entre el compuesto hidratado que debe ser descompuesto y el catalisador hidratado.

Numerosos autores han tratado de explicar la catálisis homogénea admitiendo la naturaleza intangible del agente catalisador; sin embargo no han llegado a conclusiones definitivas, predominando en la actualidad la idea de que la catálisis sería debida a la formación de un complejo intermediario resultante de la asociación del ión catalisador y uno o varios de los compuestos reaccionantes.-

La acción de las Enzimas.-

El estudio de las acciones químicas desarrolladas por organismos vivos ha sido realizado especialmente desde los puntos de vista fisiológico y patólógico; indudablemente dos orientaciones bien distintas de las que han servido para estudiar la catálisis por contacto.

Actualmente las opiniones están de acuerdo en que las acciones químicas debidas a organismos vivientes son realizadas por catalisadores bioquímicos a los que se ha desighnado con el nombre de Enzimas.

Las experiencias sobre la acción de las enzimas son mucho más complicadas y difíciles que las que se realizan sobre los catalisadores sólidos, puesto que las enzimas son producidas únicamente por la células vivas y por ello su composición y su acción específica son mucho más complejas que las de los catalisadores inórgánicos. Existen bajo la forma de soluciones coloidales; son muy delicadas y excesivamente sensibles a la influencia de la temperatura y de los productos químicos extraños y su actividad es en general retardada por la acumulación de los productos de la reacción química que ellos provocan o aceleran. El témino " fermentos" se aplicaba antiguamente por lo general a organismos vivos tales como las levaduras, hongos, baterias o constituyentes específicos de cuerpos vivientes más complejos que poseen el poder de transformar químicamente un compuesto tal como el azúcar, el almidón, las proteínas,etc.

Cuando se demostró que el agente químico activo no era la célula o el organismo vivo en sí, sino un compuesto de este último, ordinariamente soluble en el agua y separable de la materia viva se denominó al agente activo fermento soluble o no organizado y luego fué designado con la denominación moderna de " enzima " por Köhne.

Una enzima es pues un catalisador bioquímico constituído por una molécula orgánica coloidal muy compleja, no viviente, protoplásmática y que por el momento sólo puede ser producido por un organismo viviente.

Las enzimas se han clasificado groseramente, de acuerdo con el tipo de compuesto sobre el cual ejercen una acción química. Si se trata de un sistema catalítico en el que el catalisador es una enzima, la substancia sobre la cual ésta actúa es denominada substractum; sin embargo se le puede denominar tambiém con otros términos; por ejemplo, en las acciones hidrolíticas, tales como la inversión de la sacarosa, el compuesto hidrolizado se denomina hidrolito. La acción general de una enzima es frecuentemente especificada por la adición del sufijo " lítica " al nombre genérico del substractum; etimológibamente es preferible el sufijo " clástica "; así por ejemplo, la enzima que produce la fermentación del almidón es la Amiloclástica; una enzima que descompone las proteínas es la Proteoclástica, etc.

Los nombres individuales de las enzimas son en parte racionales; las más antiguas y conocidas han recibido nombres

específicos, tales como la diastasa, la pepsina, la tripsina, la emulsina, etc.

Ultimamente se ha seguido lasugestión de Duclaux de indicar una enzima específica agregandom la terminación " asa " al substractum sobre el cual actúa; así la lactasa es la enzima que hidroliza la lactosa, la ureasa es la que descompone la urea, etc.

Según hemos dicho anteriormente, las enzimas son de naturaleza coloidal,; una solución de una enzima en el agua constituye pues, una dispersión de partículas coloidales en una fase líquida y se comporta más bien como un sistema heterogéneo y no como un sistema homogéneo.

Como veremos más adelante, el estudio de las enzimas ha demostrado que su acción tiene lugar al contacto de una superficie, es decir, la superficie que separa la enzima coloidal de la solución substractum. Por consiguiente, desde el punto de vista de la catálisis, el fenómeno en cuestión entra dentro de la categoría de las acciones heterogéneas.

Se admite generalmente que la molécula elemental de una enzima puede ser un complejo coloidal de peso molecular elevado, complejo algunas veces inestable, del que una parte (sin duda, relativamente pequeña) está constituída por un grupo de átomos o de radicales cuya configuración les permite convenir a un substractum dado cuya composición química tiene frecuentemente una cierta relación con este último. Según esta hipótesis, la fracción activa de la molécula de una enzima puede ser comparada con un catalisador heterogéneo combinado con un soporte más o menos activo.

Según Bayliss es posible distinguir en la acción de las enzimas las siguientes fenómenos:

a) Difusión de la enzima a través de la solución del substractum(relativamente poco importante).

b) Adsorción de las substancias reaccionantes por las partículas de la enzima (prácticamente instantánea); y finalmente

c) Reacción química en lassubstancias absorbidas sobre la superficie (es el más lento de los fenómenos).

Es inútil señalar la analogía estrecha entre estas opiniones y las que se han emitido respecto al mecanismo de la catálisispor contacto de sólidos; conviene hacer notar también que la absorción del substractum por la enzima es considerada por la mayoría de los bioquímicos como una combinación íntima entre esos cuerpos, resultante de la afinidad selectiva.

Entre los factores que influyen sobre la actividad de la enzimas conviene citar la acidez o la concentración hidrogeniónica de la solución y la cantidad de electrolitos presentes.

La mayor parte de las enzimas son muy sensibles a pequeñas variaciones de la acidez o la alcalinidad de la solución y tienen su máximun de actividad en condiciones bien definidas.

La presencia de electrolitos en solución ejerce, en general, una influencia apreciable sobre la velocidad de reacción; esto está sin duda en relación con la naturaleza coloidal de las

enzimas que hace que la superficie activa de lasparticulas pueda aumentar o disminuir según la concentración de l electrolito en el sistema. Las enzimas no son activas sino en un intervalo relativamente corto de temperatura y tienen un máximun de actividad para una temperatura óptima, característica de cada enzima. La acción de las enzimas es practicamente nula a 0º, pero cuando la temperatura aumenta, la actividad aumenta de 2 a 7 veces por cada aumento de 10º de temperatura. Para la mayor parte de las enzimas, la región óptima de temperatura está comprendida entre 25 y 38º.

Hasta el presente, el empleo em la práctica de enzimas separadas de la substancia viva que las ha engendrado, es más bien la excepción a la regla; utilizándose generalmente culturas de orgainismos específicos que producen enzimas de propiedades determinadas, de los cuales el ejemplo más conocido es la levadura del género Saccharomíceas, pequeños vegetales empleados en la fermentación del azúcar de caña en alcohol.-

---

TERCERA PARTE

ELECTROQUIMICA

Capítulo XV.-

Disociación Electrolítica.-

Los conductores eléctricos. Los cuerpos conductores de la electricidad pueden clasificarse en dos grupos; el primero comprende a aquellos que permiten el pasaje de la corriente eléctrica sin experimentar modificación química alguna, los que se denominan conductores de primera clase, entre los que se encuentran los metales, aleaciones metálicas y algunos metaloides.-

Las substancias que experimentan modificaciones químicas durante el pasaje de la corriente, se denominan conductores de segunda clase y comprenden a los ácidos, bases y sales fundidas o disueltas; estando ligada la conducción de la corriente eléctrica a un desplazamineto de materia y a descomposiciones químicas.-

La teoría de Arrhenius. La dependencia entre el pasaje de la corriente y el desplazamiento de materia, en el caso de los conductores de segunda clase, condujo lógicamente a la idea de que el transporte de la electricidad fuera en ese caso realizado por la materia; y como las únicas soluciones conductoras son las que contienen un ácido, una base o una sal (siendo los disolventes puros prácticamente no conductores) , el transporte de la electricidad será realizado por el ácido, la base o la sal.-

Depués de las tentativas de numerosos investigadores, Arrhenius formuló en 1887, su hipótesis, actualmente clásica, de la disociación electrolítica, según la cual, los ácidos, bases o sales al estado de disolución o fundidos, se encontrarían descompuestos en iones positivos o negativos.-

Origen y carga de los iones.-

Una vez sugerida la existencia de los iones, fué necesario determinar la constitución material de los mismos.-
En la electrolisis del ácido clorhídrico se separa hidrógeno libre en el cátodo y cloro en el ánodo. Esto conduce a admitir que el ácido clorhídrico disuelto en el agau, debe encontrarse disociado en iones hidrógeno, cargados positivamente y iones cloro crgados negativamente.-

La disociación de una molécula de ácido clorhídrico se efectuará por lo tanto en la siguiente forma:



$$HCl = (H^{+}) + (Cl^{-})$$

Las medidas dela presión osmótica de soluciones diluídas de ácido clorhídrico, ha confirmado esta hipótesis, pues los valores obtenidos son dos veces mayores que los correspondien-

tes a la magnitud moecular del gas; es decir que por disolución de una molécula de ácido clorhídrico en el agua, aparecen dos iones, los que de acuerdo con la ecaución anterior estarían constituídos por un átomo de hidrógeno y un átomo de cloro respectivamente.-

Los iones provenientes de la disociación electrolítica del ácido clorhídrico son por consiguiente mono-atómicos.-

Como en todos lo fenómenos electrólitiicos las dos electricidades aparecen en cantidades equiavlentes, la carga positiva del ión de hidrógeno deberá ser de igual magnitud que la carga positiva del ión cloro; es decir que ambos iones son electricamentes.-equivalentes.

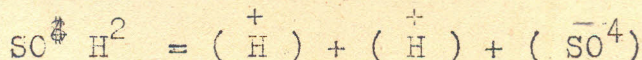
De aquísurge una consecuencia importante. <u>Si una cantidad determinada de electricidad atraviesa una célula electrolítica, deben separase en los electrodos, cantidades electricamente equivalentes de iones</u> ; puesto que en caso contrario se produciría una acumulación enorme de elctricidad libre en el interior del circuito.-

Por otra parte aquella afirmación ha sido perfectamente confirmada por la experiencia y constituye la ley fundamental de la elctrólisis, establecida por Faraday y verificada experimentalmente con el mayor rigor.-

Los iones cargados don la misma cantidad deelctricidad que los iones cloro o hidrógeno, se denominan <u>monovalentes</u>.Los iones cuyas cargas son dos, tres etc. , veces mayores se denominan <u>divalentes</u>, <u>trivalentes</u>, etc.-

El ácido súlfúrico, por ejemplo, en soluciones muy diluídas tiene una presión osmótica tres veces mayor que la que le correspondería teoricamente a su concentración y a la fórmula,

$S\,O^4\ H^2$; por tal motivo se admite que la molécula de este ácido, se ha disociado en la forma:



$$SO^4\,H^2 = (\overset{+}{H}) + (\overset{+}{H}) + (\overset{=}{SO^4})$$

Vemos que en el ión ($\overset{=}{SO^4}$) es divalente.-

Según las teorías modernas de la estrutura atómica, el origen de la carga electríca de los iones, podría provenir de la pérdida o captura de elctrones, por la envolvente electrónica externa de los átomos.-

Así por ejemplo, al perder el átomo de hidrógeno, el elctrón contenido en su envolvente externa, se electrizará

positivamente y se transformará en un ión hidrógeno.-

Por el contrario, el átomo cloro, al captar un electrón completará su envolvente electrónica externa y cargándose negativamente, se transformará en un ión cloro.-

El grado de disociación electrolítica.- La experiencia h demostrado que salvos casos excepcionales, se encuentran en l soluciones acuosas de electrolitos, no solamente iones provenientes de la disosciación de las moléculas, sino también moléculas neutras.-

Se ha definido al grado de disociación electrolítica α, como la relación entre el número de moléculas disociadas y el número total de moléculas disueltas.-

De acuerdo con la Ley de Raoult, si en un disovente cualquiera, se disuelve una substancia en proporciones variables, el descenso Δ del punto de congelación registrado en cada caso, es proporcional al número de moléculas de la substancia disuelta. Es decir que;

$$\Delta = K \frac{m}{M}$$

siendo K, la constante crioscópica del disolvente, m, el peso de substancia disuelta en la unidad de volumen del disovente y M , la molécula gramo de la substancia disuelta.-

Ahora bien se ha constatado que esta fórmula, así como las fórmulas análogas relativas a la ebulloscopía y a la presión osmótica, sólo son válidas cuando la solución considerada no es conductora. En el caso de los electrolitos, el descenso del punto de cogelación Δ_m medido, es siempre mayor que el valor Δ_c calculado de acuerdo con la fórmula anterior, y esta anomalía ha sido explicada por la teoría de Arrhenius del modo siguiente: en las soluciones no conductoras, la individualidad es la molécula; mientras que en las soluciones conductoras, la individualidad es el ión.- Según vimos anteriormente, la molécula de un ácido, base o sal, origina por disociación electrólítica a lo menos dos iones.-

En el caso del acetato de sodio, por ejemplo, una molécula de ésta sal se discocia en la siguiente forma:



$$CH^3\ CO^2\ Na \rightleftarrows (CH^3\ CO^2)^- + Na^+$$

En una solución de acetato de sodio determinada concentración, si todas las moléculas estuvieran disociadas, el valor Δ_m debería ser doble de Δ_c ; sin embargo la experiencia demuestra que Δ_m es inferior al doble de Δ_c, lo que pone en evi-

nº de mol dis × peso de 1 mol (mol. gramo) = peso de subst disuelta

nº de mol. dis. × $M = m$ nº de mol. $= \frac{m}{M}$

dencia que la disociación no afectaría a la totalidad de las moléculas de acetato de sodio.-

En el caso de que la disociación electrolítica no se produjera, a n moléculas disueltas en la unidad de volumen del disolvente, correspondería un descenso del punto de congelación igual a :

$$\Delta c = Km = Kn.$$

Pero como esta disociación se produce, originándose ν iones por cada molécula, en la solución coexistirían $\alpha \nu n$ iones con $(1 - \alpha)\ n$ moléculas no disociadas, por lo cual el descenso del punto de congelación medido Δm, sería igual a:

no de partículas

$$\Delta m = K \left[\alpha \nu n + (1 - \alpha)\ n \right]$$

Deduciéndose de las dos últimas ecuaciones, el siguiente valor para el grado de disociación electrólítica α :

$$\alpha = \frac{1}{\nu - 1} \left(\frac{\Delta m}{\Delta c} - 1 \right)$$

Como resultado de numerosas investigaciones experimentales, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1ºPara todo electrolito, el grado de disociación aumenta con la dilución y tiende a la unidad (disociación total), cuando la dilución se hace infinita.-

2ºEl grado de disociación aumenta con la temperatura; explicándose este fenómeno por la disminución experimentada por la constante dieléctrica del disovente, cuando la temperatura aumenta. Las variaciones sufridas por el grado de disociación son del orden de 0,1% por grado.-

3ºLos ácidos y bases fuertes, tienen un grado de disociación elevado, aún en soluciones concentradas; mientras que los ácidos y bases débiles se encuentran poco disociados en sus soluciones.-

Electrolisis y movilidad de los iones. Una cuba electrolítica se compone esencialmente de un recipiente lleno del electrolito y de dos electrodos que se conectan con una fuente de generación de energía eléctrica, que comunica al ánodo una polaridad positiva y una polaridad negativa al cátodo.-

Entre los dos electrodos se establece en esas condiciones un campo electrostático cuya intensidad depende de la diferencia de potencial, de la distancia entre los electrodos y de la constante dieléctrica del electrolito. Para las soluciones acuosas que co-

rrientemente se utilizan en la electrlisis, la constante dieléctrica es aproxidamente igual a 80, siendo la del aire solamente igual a la unidad.-

Toda masa material provista de una carga eléctrica y colocada en seno del electrolito, se encontrará sometida a la acción del campo electrostático, siendo repelida por el electrodo de igual signo y atraída por el electrodo del signo contrario. Es precisamente así que la influencia del campo provoca la migración de los iones havia los electrodos en el transcurso de la electrolisis.-

Los choques que lo iones sufren con las moléculas del disolvente que encuentran en su camino, hacen que no sigan un recorrido rectilíneo, sino que describan una trayectoria en zigzág con una velocidad relativamente pequeña. Esta magnitud depende de la intensidad del campo eléctrico, de la naturaleza de los iones y de la viscosidad del disolvente.-

Para poder comparar el comportamiento de los iones se ha introducido una magnitud denominada movilidad, la que corresponde a la velocidad en centímetros por segundo con que se desplaza un ión en el agua a 18º c., bajo la influencia de una tensión de un voltio por centímetro.-

Movilidades de algunos iones en cm2 $seg.^{-1}$ $volt^{-1}$. 10^{-4}

H' - - 33.00	Pb' - - 6.75	SO^{4--} - - 7.10
Na'- - 4.60	Zn'' - - 4.80	Cl^{-} - - 6.85
NH^{4}- - 6.70	Ag' - - 5.70	NO^{3-} - - 6.50
K' - - 6.75	Ba'' - - 5.50	M_nO^{4-} - - 5.60

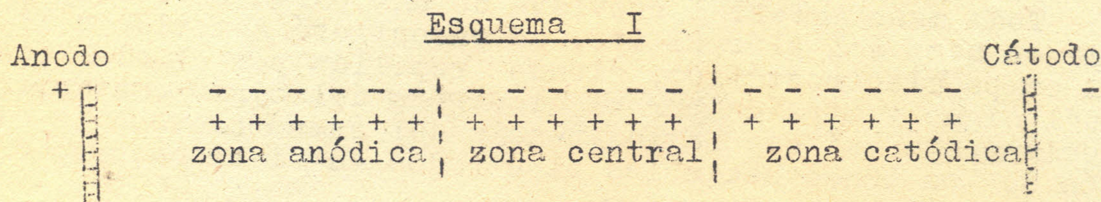
Los números de transpote.- Supongamos que se coloque en una cuba electrolítica un electrolito binario, tal como el ácido clorhídrico, susceptible de dar por su disociación dos iones monovalentes.-

Sea U la movilidad de los cationes (H^{+}) y V la movilidad de los aniones (Cl^{-}), y supongamos:

$$U = 5 V$$

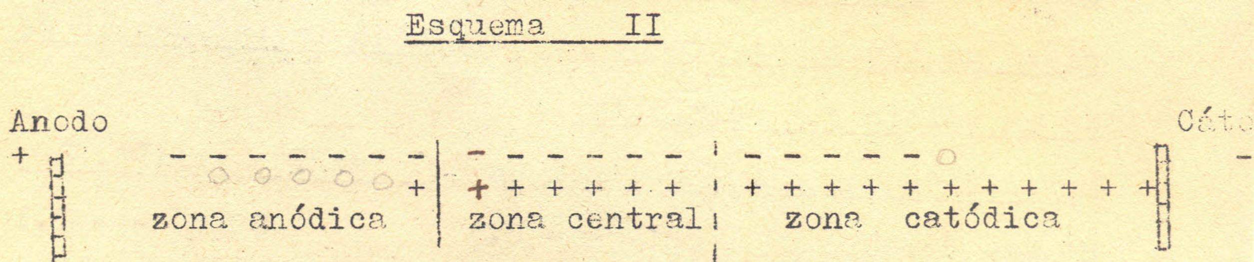
es decir, que los cationes tengan una movilidad cinco veces mayor que los aniones.-

El esquema I, representa el estado del sistema electrolítico al iniciarse la operación; habiéndose indicado esquematicamente los cationes (H') con el signo + y los aniones (Cl⁻) con el signo -.-



Al cerrar el circuito se produce dos fenómenos: primero se ponen en movimiento los iones (que en el esquema se han puesto en fila india), y luego los que se encuentran próximos a los electrodos se descargan de acuerdo con el proceso primario de la electrolisis.-

Al cabo de un cierto tiempo, un anión (Cl-) habrá avanzado hacia el electrodo positivo y cinco cationes habrán avanzado simultáneamente hacia el electrodo negativo; con lo que prescindiendo por el momento de la descarga, los iones adquirirían en ese momento, la disposición indicada en el esquema II.



En el espacio intermedio no ha variado la concentración del electrolito; en cambio han desaparecido 5 parejas de iones de la zona anódica y una pareja de la zona catódica. Por otra parte, en cada una de las zonas electródicas hay 6 iones (5+1) en exceso que se depositarán spbre loss electrodos .

Denominando P_a y P_c a las disminuciones de concentración producidas durante la electrolisis en las zonas anódica y catódica, se tendrá de acuerdo con las consideraciones que anteceden, que:

$$\frac{P_a}{P_c} = \frac{U}{V}$$

$\frac{P_a}{P_c} = \frac{5}{1} \therefore \frac{P_a}{P_c} = \frac{U}{V}$

de donde:

$$\frac{V}{P_c} = \frac{U}{P_a} = \frac{U+V}{P_c+P_a} = \frac{U+V}{Pt}$$

LLamando Pt a la disminución total de cocentración, Hittorf ha denominado <u>número de transporte</u> de los iones contenidos

en una solución electrolítica, a la relación entre la mobilidad de determinado ión con respecto a la suma de las movilidades del anión y del catión.-

De cauerdo con esta definición y con las expresiones que antecden el número de transporte del anión n_a , será igual a:

$$n_a = \frac{V}{U+V} = \frac{Pc}{Pt}$$

y el número de transporte del catión n_c será:

$$n_c = \frac{U}{U+V} = \frac{Pa}{Pt} = 1 - n_a$$

Números de transporte de algunos aniones a 18º

Cl^-	(HCl : 0,03 a 0,007 N)	0,165
Cl^-	(KCl : 0,3 a 0,008 N)	0,503
Cl^-	(NaCL: 0,12 a 0,07 N)	0,605
Cl^-	(LiCl: 0,03 a 0,008 N)	0,670
$(SO^4)^{--}$	(SO^4Mg:0,012 a 0,006N)	0,614
$(SO^4)^{--}$	(SO^4K^2:0,018 a 0,008N)	0,506
$(SO^4)^{--}$	(SO^4H^2:0,12 a 0,01 N)	0,176
Br^-	(BrNa :0,015 a 0,008N)	0,604
Br^-	(BrK :0,034 a 0,011N)	0,504
$(NO^3)^-$	(NO^3H :0,25 a 0,007N)	0,170

Según se observa en el cuadro que antecede, para soluciones muy diluídas, los números de transporte son independientes de la concentración; en lo que respecta a la inflencia de la temperatura, se ha observado que su aumento, incrementa los números de transporte inferiores a 0,5 y por el contrario, hace disminyir a los que son superiores a dicha cantidad.-

La conductividad de los electrolitos.- La resistencia r de un conductor de resistividad p (resistencia de 1 centímetro cúbico de ese conductor), de longitud l y de sección s , es igual a :

$$r = p \frac{l}{s}$$

Esta misma ecuación es válida para los conductores de segunda clase, definiéndose la conductividad específica x de un electrolito, como inversa de su resistividad:

$$X = \frac{1}{p}$$

Finalmente la conductividad equivalente Λ_v de un electrolito, es igual a la inversa de la resistencia de una columna líquida de un centímetro de altura y de sección tal que el volumen v, por ella delimitado, contenga en disolución un equivalente gramo del electrolito considerado.-

Por consiguiente:

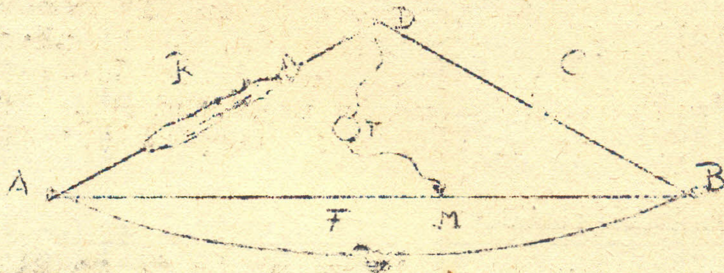
$$\Lambda_v = \frac{1}{p} \cdot \frac{v}{1} = x \cdot v$$

estando expresado v en centímetros cúbicos.-

La determinación de x y por consiguiente de Λ_v, se limitará por lo tanto a una simple medida de resistencia, sí, como consecuencia de fenómenos de polarización a que nos referimos más adelante, no se produjeran diferencias de potencial entre los elecrtodos y la solución electrolítica.-

Para evitar estas pertubaciones se coloca el electrolito entre electrodos conectados con una fuentes de corriente alterna de frecuencia suficientemente grande; en estas condiciones, debido al cambio muy rápido del sentido de la corriente, los electrodos no tienen tiempo de polarizarse, o a lo más, la polarización que pudiera producirse se destruiría por la inversión de la corriente.-

La siguiente figura, indica esquemáticamente el montaje del puente de Kohlrausch empleado para las medidas de conductividad.



En C se coloca la cuba electrolítica para medida de conductividades, que puede adoptar características muy diversas, provista deelectrodos de platino platinado de forma y posiciones invariables. En R se coloca una resietencia conocida; el hilo metalico rigurosamente homogé neo AB, constituye una resistencia calibrada, a lo largo de la cual se desplaza el cursor M , que se encuentra en la extremidad de un conductor que tiene intercalado el teléfono T F es la fuente dev generación corriente alterna.-

En líneas generales, la operación consiste en desplazar el curso a lo largo de la resistencia AB, hasta encontrar la posición M para la cual se cumple que los puntos D y M se encuentren al mismo potencial; en estas condiciones no pasará corriente por el circuito del teléfono y la intensidad de sonido en el mismo pasará por un mínimo. Se cumplirá entonces que

$$\frac{R}{A\,M} = \frac{x}{M\,B}$$

siendo x la resistencia de la celda de medida de conductividades C . Por consiguiente:

$$x = R\,\frac{M\,B}{A\,M}$$

Por otra parte:

$$x = p\,\frac{1}{s} = \frac{1}{x}\cdot\frac{1}{s}$$

Para conocer el valor de x, será necesario conocer la fracción $\frac{1}{s}$ que se denomina " constante de capacidad de la celda" y que se determina realizando una medida con una solución cuya conductividad específica x sea conocida, empleándose generalmente como patrones, soluciones de cloruro de potasio.-

La experiencia ha demostrado que la conductividad equivalente Λ_v aumenta con la dilución, hasta alcanzar un valor límite Λ_∞ correspondiente a una dilución ∞; por otra parte, se ha constatado además que la magnitud Λ_v aumenta alrededor del 2% para una elevación de temperatura de un 1 grado.-

Ley de Kolhrausch.-

La conductividad de la solución de un electrolito binario es tanto mayor, cuanto mayor es el número de iones en ella contenidos y cuanto más altas son las mobilidades de éstos.-

las cantidades de electricidad transportadas por los iones son proporcionales a sus movilidades, la conductividad debe ser proporcional a su suma. Por consiguiente, la condutividad específica x dé una solución que contenga η equivalentes de electrolito por centímetro cúbico, será igual a:

$$x = \alpha \eta \; F (U + V)$$

Siendo α el grado de disociación electrolítica y F un coeficiente que depende de las unidades elegidas.

Por otra parte la conductividad equivalente Λ_V es igual a:

$$\Lambda_V = \frac{x}{\eta} = F\alpha (U + V)$$

y si hacemos:

$$FU = \mu \qquad y \; FV = v$$

tendremos:

$$\Lambda_V = \alpha (\mu + v)$$

Ahora bien, para un grado de dilución suficientemente grande se tiene:

$$\alpha = 1$$

y por consiguiente:

$$(1) \quad \Lambda_\infty = \mu + v$$

De donde:

$$\alpha = \frac{\Lambda_V}{\mu + v} = \frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}$$

Por otra parte los números de transporte estaban dados por las expresiones:

$$n_c = \frac{U}{U + V} \qquad n_a = \frac{V}{U + V}$$

de donde:

$$n_c = \frac{F U}{FU + FV} = \frac{\mu}{\mu + v} = \frac{\mu}{\Lambda_\infty}$$

Luego:

$$(2)\ u = \Lambda_{\infty} \cdot n_c \ ;$$

Del mismo modo obtendríamos:

$$(3)\ v = n_a \Lambda_{\infty}$$

Las ecuaciones (1), (2) y (3) constituyen la expresión matemática de la ley de Kohlrausch, según la cual, <u>la conductividad de un electrolito binario es igual a la suma de las conductividades de los dos iones</u>.-

<u>Aplicación de la Ley de Acción de Masa a la disociación electrolítica.</u>

El equilibrio correspondiente a la disociación electrolítica de un electrolito binario puede expresarse del siguiente modo:

$$MA \rightleftharpoons M' + A^-$$



Aplicando a este caso la Ley de Gulberg y Waage, se tendrán para las velocidad de disociación $\underline{v}$, las siguientes expresiones:

$$v = k (MA)$$

$$v = k' (M') (A')$$

dividiendo miembro a miembro estas igualdades se tendrá:

$$1 = \frac{k'}{k} \cdot \frac{(M')\ (A^-)}{(MA)}$$

de donde:

$$\frac{(M')(A')}{(MA)} = \frac{k}{k'} = K$$

La constante $\underline{k}$ se denomina constante de ionización.

Sea $\underline{C}$, la concentración expresada en equivalentes gramos por litros del cuerpo MA disuelto y $\underline{\alpha}$, el grado de disociación; en estas condiciones el equilibrio estará caracterizado por las siguientes expresiones:

$$(MA) = (1 - \alpha) C$$

$$(M') = (A^-) = \alpha C$$

Por consiguiente:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda_v^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_v)} \quad C$$

Como los valores de $_v$ y pueden determinarse sin dificultad, su medida ha permitido verificar en numerosos casos la fórmula que antecede, habiéndose llegado a la conclusión de que solamente se cumple en el caso de soluciones diluídas de electrolitos fuertes y soluciones de electrolitos binarios débiles; no cumpliéndose para las soluciones concentradas de electrolitos fuertes y para muchas de soluciones no acuosas.-

La Teoría de Debye y Hückel.- Las discordancias mencionadas en el parágrafo que antecede, fueron el punto de partida de numerosas tentativas para modificar la teoría de Arrhenius para que se adaptara rigurosamente a los hechos experimentales.-

La teoría más aceptada en la actualidad es la de Debye y Hückel, según la cual los electrolitos fuertes se encontraran completamente disociados, aún en susu soluciones concentradas; sin embargo los ionesm no serían enteramente libres, debido a las acciones electrostáticas producidas por sus respectivas cargas, adquiriendo esa libertad solamente en las soluciones diluídas; de modo que desde el moderno punto de vista, la dilución tendrá por efecto el disminuir las ligazones electrostáticas interiónicas.-

Con el fin de hacer aplicables a los electrolitos la ley de acción de masa y las leyes de los gases, Lewis introdujo la concepción de " actividad", cantidad empírica que sustituye a las concentraciones.-

Las actividades, empleadas muy frecuentemente como artificio empírico para eliminar las diferencias que se presentan en los electrolitos con respecto a las propiedades ideales, durante mucho tiempo sólo pudieron ser deducidas por métodos empíricos, que les restaban interés.-

Recientemente se ha encontrado la forma de calcular las actividades sobre bases puramente teóricas, habiendo tratado la teoría de Debye y Hückel de darles una significación física definida.-

Esta teoría está fundamentada sobre la base de que los iones contenidos en una solución no obedecen estríctamente a las leyes de los gases perfectos, porque a las interferencias que se presentan en el caso de las moléculas neutras, se agrega la mútua interacción de las partículas eléctricamente cargadas.- Teniendo en cuenta los diferentes factores que influyen

sobre los iones contenidos en una solución, Delye y Hückel, llegaron a establecer mediante un laborioso y difícil análisis matemático (ver Clark - The determination of hidrogen ions,) , las relaciones que ligan a las actividades con las diferentes variables que intervienen en el equilibrio de la dsociación electrlítica.-

Así por ejemplo, para soluciones acuosas muy diluídas y a la temperatura de 25º se tiene que:

$$- \log. \gamma = 0.5 \; Z^2 \sqrt{\mu}$$

siendo γ el coeficiente de actividad de determinado ión, Z su valencia y μ la " fuerza iónica " de la solución.

La fuerza iónica de la solución se determina multiplicando la concentración de cada ión por el cuadrado de la valencia del mismo; sumando los dos productos y dividiendo el resultado por 2 .-

La xepresión que antecede sólo es aplicable a soluciones nuy diluídas; para soluciones moderamente diluídas, se aplica la fórmula siguiente en que también interviene el diámetro medio a de cada ión:

$$- \log. \gamma = \frac{0.5 \; Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \times 10^7 \; a\sqrt{\mu}}$$

Referencias Bibliográficas.-

J. Eggert - - - Tratado de Química Física.-

S. Glasstone - Electrochinne des Solutions.-

M. Vézes - - - Leçons de Chimie Phisique.-

Capítulo X VI.-

El Elemento Galvánico.-

La fuerza electromotriz.-

De los diversos dispositivos que se han imaginado para la producción de corriente electrica y que realizan la transformación del calor, de la energía mecánica y de la energía química, en energía electrica, consideraremos particularmente la última categoría de aparatos.-

Un elemento galvánico es un sistema químico en el que las variaciones de la energía, unidas a las transformaciones materiales, producen una fuerza electromotriz.-

Como únicamente en los electrolitos el pasaje de la corriente va acompañado de transformaciones químicas y como por otra parte, solamente en esta categoría de conductores eléctricos, los cambios químicos son suceptibles de engendrar una corriente, los elementos galvánicos deben contener necesariamente substancias dotadas de conductividad electrolítica ; empleándose casi exclusivamente soluciones acuosas (pilas hidroeléctricas) o geles y raramente las sales al estado de fusión.-

Es posible realizar elementos galvánicos , sea unicamente con conductores electrolítcos o agregando a estos conductores de primera clase (electrodos de metal o de carbón) .-

---

Elementos reversibles.- Si en un elemento galvánico se hace pasar la misma cantidad de electricidad primero en un sentido y luego en el otro, se pueden presentar dos casos; o bién el elemento vuelve a su estado primitivo o pasa a un estado diferente del estado inicial.-

Un ejemplo del primer caso lo constituye la pila Daniell construída según el esquema:

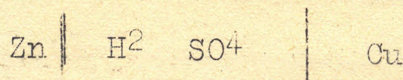


Supongamos que pasa una unidad de electricidad (en medidas electroquímicas) en el sentido de izquierda a derecha: como consecuencia de ello se disolverá un equivalente de zinc en uno de los electrodos y simultaneamente se depositará un equivalente de cobre en el otro electrodo.-

Si luego se hace atravezar el elemento galvánico por la misma cantidad de electricidad en el sentido opuesto, pasará un equivalente de cobre al estado de solución en uno de los polos y se depositará un equivalente de zinc en el otro polo. Es decir

que el sistema se habrá llevado a su estado primitivo.-

Si consideramos ahora el caso presentado por la pila de Volta:



al atravezar el elemento una unidad de electricidad de izquierda a derecha, se disolverá un equivalente de zinc en el polo de zinc y se habrá puesto en libertad un equivalente de hidrógeno en el polo de cobre.-

Si por el contrario, la unidad de electricidad recorre el elemento de derecha a izquierda, se disolverá un equivalente de cobre en el polo de cobre, desprendiéndose un equivalente de hidrógeno en el polo de zinc. Por consiguiente, al final de la experiencia se habrá disuelto un equivalente de cada uno de los dos metales y se habrán puesto en libertad dos equivalentes de hidrógeno.-

En el primer ejemplo, el calor desprendido y el trabajo producido en el ciclo cerrado son nulos; por consiguiente el elemento debe haber poseído la misma fuerza electromotriz cuando era recorrido por la corriente sea en un sentido o en el otro.-

En el segundo caso, debe existir una compensación por las reacciones químicas que constituyen el resultado definitivo de la experiencia; esta compensación solo puede encontrarse en el trabajo total que ha sido necesario realizar para que la unidad de electricidad haya atravezado en ambos sentidos al elemento. Este trabajo no puede indudablemente ser nulo y por consiguiente, el elemento debe haber poseído en los dos casos fuerzas electromotrices diferentes, lo que solo es posible si el transporte de la electricidad ha exitado una fuerza contra-electromotriz, o sea, si el elemento es paralizable. polarizable

Por lo tanto es posible clasificar a los elementos en dos grupos: elementos impolarizables y elementos polarizables

o también: elementos reversibles y elementos irreversibles.-

Todos los elementos reversibles pueden ser empleados como acumuladores e inversamente, un buen acumulador debe funcionar de un modo reversible.-

La condición escencial de la reversibilidad, es en primer lugar que los fenómenos que se desarrollen en los electrodos sean a su vez reversibles. Un metal sumergido en una solución de una de sus sales constituye un electrodo reversible, puesto que cuando la corriente pasa del metal a la solución el metal se disuelve, mientras que por el contrario, se deposita el metal, cuando la corriente circula en sentido inverso.-

Designaremos a este tipo de electrodo con el nombre de electrodos reversibles de primera especie o también por elec-

trodos reversibles con respecto al catión, puesto que el transporte de la electricidad es efectuado unicamente por el catión.-

Consideraremos ahora a los electrodos reversibles de segunda especie, que podremos también denominar electrodos reversibles con respecto al anión.- Para ello recubramos una lámina de plata con cloruro de plata, e introduzcamos al electrodo así preparado en la solución de un cloruro, tal como el cloruro de potasio.-

El pasaje de la corriente del electrodo al electrolito no puede realizarse sinó por medio de los iones cloro que puestos en libertad por reducción del cloruro de plata, pasan a la solución; o bien porque al circular la corriente en sentido contario, se depositan sobre la plata para formar cloruro de plata.-

En los dos casos son los iones electronegativos los que transportan la electricidad.-

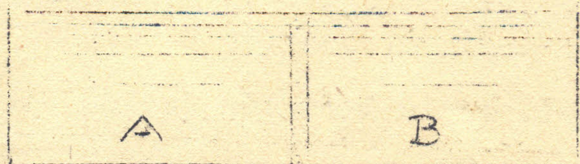
En general, todo metal recubierto de una sal insoluble de la cual es el constituyente básico y sumergido en la solución de otra sal cuyo constituyente electronegativo es el mismo que el de la primera, representa un electrodo reversible con respecto al anión.-

En la preparación de estos electrodos, se utiliza comunmente como metal al mercurio, el que en su calidad de líquido presenta una constitución superficial constante y además forma con un gran número de radicales negativos, combinaciones poco solubles.-

---

Se puede clasificar los elementos galvánicos reversibles en tres categorías: los formados por dos electrodos reversibles de primera especie, como la pila de Daniell: los que poseen un electrodo reversible de primera especie y otro de segunda especie, como la pila normal de Clarke y finalmente los constituídos por dos electrodos reversibles de segunda especie; hasta el presente no se ha empleado ningún elemento del último tipo.-

Difusión de los electrolitos.- Supongamos que un recipiente dividido en dos compartimentos por medio de un diafragma poroso, se coloquen dos soluciones de ácido clorhidrico de distinta concentración y suficientemente diluídas como para considerar a las moléculas disueltas completamente disociadas.-



El diafragma poroso tendrá por objeto, evitar la mezcla rápida de las soluciones, producida por la diferencia de densidades.-

Indudablemente tendrá lugar un escurrimiento de iones de la solución más concentrada A, a la solución más diluída B, provocado por la presión osmótica cuyo valor es mayor en A que en B.-

Este escurrimiento del líquido traerá aparejada una inmigración de iones de A hacia B; pero debido a la diferencia de movilidades de los mismos se producirá una separación parcial de aniones y cationes.-

Como los iones (H) tienen una movilidad cinco veces mayor que la de los iones (Cl), aparecerá un exceso de cationes (H) en la región B, mientras que el retraso de los aniones (Cl), tarerá aparejado un exceso de aniones en la región A.-

Como los iones se encuentran cargados electricamente, su desigual difusión a través del diafragma, electrizará positivamente la solución B, y negativamente a la solución A; es decir: creará entre ambas soluciones una diferencia de potencial.-

Sin embargo esta diferencia de potencial solo se manifiesta en forma casi inapreciable; debido a que al electrizarse negativa o positivamente, las soluciones contenidas en los compartimientos A y B, se ejercerán acciones electrostáticas, que tenderán a rechazar a los iones (H) hacia la solución más concentrada y a atraer los iones (Cl) hacia la solución más diluída.-

Por lo tanto estas acciones electrostáticas retardarán la disfusión de los iones (H) y acelerarán la de los iones (Cl), llevando al sistema a un estado estacionario que será igual al que se producirá si los cationes y aniones atravesaran el diafragma con igual velocidad.-

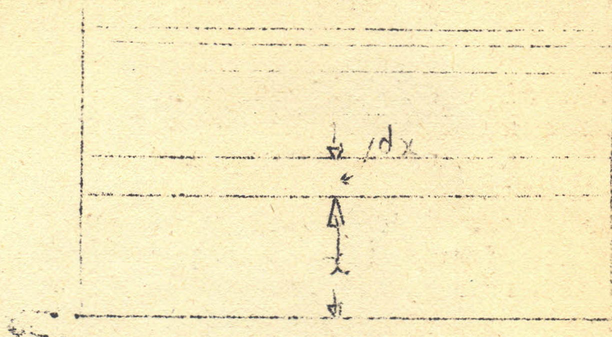
Es decir que, la separación de los iones solo puede realizarse en el primer instante de la difusión y solamente en cantidades muy reducidas, en vista de la gran capacidad electrostática de los iones.-

Por el contrario, esta separación puede realizarse facilmente, si se retiran las cargas electrostáticas producidas por la difusión; lo que se obtiene, introduciendo en ambas soluciones, dos láminas metálicas idénticas y cerrando el circuito así constituído.-

De este modo se habrá realizado una pila de concentración y se observará un pasaje de corriente electrica en el circuito exterior, según el sentido B- A.-

La teoría de la difusión de los electrolitos en diso-

lución, ha sido establecida por Nernst, considerando los procesos elementales que se desarrollan en la solución fuertemente ionizada de un electrolito binario, contenida en un vaso cilíndrico.-



Ahora bien, la agitación molecular dev un fluído aparentemente en equilibrio, se traduce por un régimen permanente de desigualdad variable en las propiedades de prociones microscópicas de la materia.-

Vamos a calcular ahora la fuerza electromotriz de la pila obtenida en estas condiciones. Supongamos que durante el proceso de difusión iónica considerado, se produzca el pasaje a través del diafragma poroso, de una cantidad de electricidad igual a 1 coulombio, la que indudablemente habrá sido transportada por una fracción $\frac{1}{F}$ de ión gramo (siendo F igual a 1 Faraday = 96500 coulombios).-

Los números de transporte de los iones serán $\frac{V}{U+V}$ para el anión (Cl^{-}) y $\frac{U}{U+V}$ para el catión (H^{+}). De modo que el pasaje de 1 coulombo a través del diafragma, corresponderá al pasaje de $\frac{1}{F} \cdot \frac{V}{U+V}$ aniones gramo en un sentido y de $\frac{1}{F} \cdot \frac{U}{U+V}$ cationes gramos en el sentido contrario.-

Calculemos ahora el trabajo realizado en estos dos pasajes, el que corresponderá al trabajo de dilución isoterma y reversible de una solución.-

Supongamos un cuerpo de bomba separado en dos compartimentos que contendrían respectivamente la solución de concentración c_1 y el disolvente puro, separados por un pistón de sección s , permeable solamente al disolvente.-

Si el pistón sufre un desplazamiento dl en el sentido del disolvente, la presión osmótica p de la solución realizará un trabajo dT igual a

$$dT = psdl$$

pero:

$$sdl = dv$$

siendo <u>dv</u> el incremento de volumen experimentado por el recinto que contiene lasolución ; por consiguiente:

$$dT = pdv$$

De modo que el trabajo realizado al pasar el volumen del valor v_1 al valor v_2 será igual a:

$$T = \int_{v_1}^{v_2} pdv$$

Suponiendo a la solución suficientemente diluída, se cumplirá que:

$$pv = RT$$

siendo la presión osmótica <u>p</u> y <u>v</u> el volumen ocupado por una molécula gramo del cuerpo disuelto; de aquí se deduce que:

$$pdv + vdp = 0$$

de donde

$$pdv = - vdp$$

Por consiguiente:

$$T = \int_{v_1}^{v_2} pdv = - \int_{p_1}^{p_2} vdp = - RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

$$T \neq RT \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p} = RTL \frac{p_1}{p_2} \equiv \frac{RT}{0.4343} \log \frac{p_1}{p_2}$$

Denominando <u>c</u>$_1$ y <u>c</u>2 a las concentraciones correspondientes a las presiones osmóticas p_1 y p_2 , se tendrá finalmente:

$$T = \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C_1}{C_2}$$

Esta expresión corresponderá el trabajo realizado al llevar una molécula gramo del cuerpo disuelto, de la concentra-

ción C_1 a la concentración C_2.-

Al pasar $\frac{1}{F} \cdot \frac{U}{U+V}$ cationes gramos de la concentración C_1 a la concentración C_2, se realizará un trabajo igual a:

$$Tc = \frac{1}{F} \cdot \frac{U}{U+V} \cdot \frac{RT}{0,4343} \cdot \log \frac{C_1}{C_2}$$

Igualmente al pasar $\frac{1}{F} \cdot \frac{V}{U+V}$ aniones gramos de la concentración C_2 a la cocentración C_1, el trabajo a efectuar será igual a:

$$Ta = \frac{1}{F} \cdot \frac{V}{U+V} \cdot \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C_2}{C_1} = - \frac{1}{F} \cdot \frac{V}{U+V} \cdot \frac{RT}{0.4343} \log \frac{C_1}{C_2}$$

El trabajo osmótico total T será Igual a:

$$T = Tc + T_a = \frac{RT}{0.4343 . F} \cdot \frac{U-V}{U+V} \log \frac{C_1}{C_2}$$

Este trabajo será equivalente al trabajo eléctrico correspondiente a 1 coulombio que experimenta una caída de potencial de E voltios, es decir a E joulios o sean 10^7 E ergios. Por consiguiente, la fuerza electrolmotriz E producida por la difusión de dos electrolitos de concentraciones C_1 y C_2, siendo $C_1 > C_2$, será igual a :

$$E = \frac{RT}{10^7 \cdot 0.4343 \cdot F} \frac{U-V}{U+V} \log \frac{C_1}{C_2}$$

Sustituyendo en esta fórmula a R y a F por los valores:

$R = 8,3186 \cdot 10^7$ cc_3 barias

$F = 96500$ coulombios.

$$E = 0.00019837 \ T \frac{U-V}{U+V} \log \frac{C_1}{C_2}$$

Tensión de disolución de los metales.- Para darnos cuenta de la actividad del elemento galvánico, examinaremos de cerca el proceso productor de corriente, al que en primer término podemos considerar como constituído por una disolución o una precipitación del metal del electrodo.-

En las soluciones electrolíticas siempre se encuentran los metales cargados positivamente; es decir, que solamente bajo la forma de iones positivos son suceptibles de entrar en disolución.-

Desde el punto de vista electroquímico la disolución de los metales tienen una característica particular, puesto que en el proceso químico juegan un rol preponderante fuerzas de naturaleza eléctrica.-

Para explicar el fenómeno de disolución de los metales, Nernst les atribuye una cierta tensión de disolución con respecto al agua, semejante a la que debe poseer toda substancia en presencia de un disolvente cualquiera y la que se manifestaría como una fuerza que arrastra las moléculas de las substancia al seno de la solución.-

Esta fuerza, en el caso de molécula electricamente neutras, es equilibrada por la presión osmótica de la solución saturada. En el caso de disolución de los metales aparece otra particularidad y es que, las moléculas que en virtud de su tensión de disolución, tienden a pasar a la solución, se encuentran cargadas positivamente.-

Si se introduce una lámina metálica en una solución que contenga una cantidad nula o infinitesimal de iones del metal, bajo la influencia de la tensión de disolución pasará un cierto número de iones metálicos a la solución y como consecuencia inmediata la lámina se cargará negativamente y la solución, positivamente.-

Pero, como hemos visto anteriormente, estas cargas eléctricas originarán una fuerza que se opondrá a la penetración de nuevos iones metálicos en la solución, y que repelerá a los iones metálicos hacia la lámina.-

Dada la enorme capacidad electrostática de los iones, esta fuerza adquiere un valor extraordinariamente grande, aún antes de que hayan pasado a la solución cantidades ponderablees de iones.-

En estas condiciones, el fenómeno puede proseguirse de dos modos:

1)-El efecto producido por la tensión de disolución del metal se encuentra compensado por las cargas electrostáticas, estableciendose un estado de equilibrio. En tal caso no se disolverán nuevas cantidades del metal ni se rechazarán iones positivos de la solución.-

Esto sucede, por ejemplo cuando se introduce una lámina de plata en soluciones salinas. La plata no se disuelve; de aquí no debe sacarse la conclusión de que su tensión de disolu-

ción es despreciable; en realidad esta tensión que puede alcanzar valores elevadísimos, es compensada por la carga electrostática que adquiere la solución por su constacto con el metal.-
2)-Puede también suceder que como consecuencia del valor de la tensión de disolución, las cargas electrotáticas adquieren una magnitud tal que expulsen a otros iones positivos presentes en la solución. En estas condiciones se produce la precipitación de un metal por otro.-

Esto se observa, por ejemplo, cuando se sumerge una barra de hierro en una solución de sulfato de cobre. Los iones (Fe) pasan a la solución, mientras que una cantidad electricamente equivalente de iones (Cu) sometidos a la repulsión electrostática de la solución y a la atracción electrostática de la barra metálica, se depositan sobre esta última.-

Las consideraciones que preceden conducen inmediatamente a una expresión muy simple de la diferencia de potencial entre un metal y una solución que contiene una cantidad más o menos grandes de iones de ese metal.-

Consideremos un metal de valencia n introducido en una solución de presión osmótica p y sea P su tensión de disolución y E la diferencia depotencial efectiva entre el metal y la solusión.-
Si se asocia este electrodo con otro más positivo que él, con el fin de hacer pasar por el circuito interno del elemento galvánico así producido, n Faradays, se disolverá en esa circunstancia 1 ión gramo del metal.-
La energía eléctrica E_1 gastada en esas circunstancias será igual a:

$$E_1 = En \quad F \text{ joulios}$$

Si se concentra la solución hasta llevar la presión osmótica al valor p + dp, la diferencia depotencial entre el metal y la solución será igual a E - d E y la energía eléctrica gastada para disolver un ión gramo de metal en esas condiciones, será igual a:

$$E_1' = (E - dE)\, n \quad F \text{ joulios}$$

En el primer caso 1 ión gramo de metal pasa a una solución de presión osmótica p y en el segundo caso, a una solución de presión osmótica p - dp.-

De cauerdo con el Primer Principio de la Termodinámica, la diferencia de trabajo eléctrico correspondiente a estas dos operaciones debe ser equivalente al trabajo osmótico necesario para llevar un ión gramo de la presión p a la presión p - dp.-

Si v es el volumen de solución que contiene 1 ión gramo de metal, el trabajo osmótico será igual a:

$$A = - vdp$$

de donde:

$$E - E' = n\,FdE = - vdp$$

Como:

$$pv = RT \qquad v = \frac{RT}{p}$$

de donde:

$$n\,F\,d\,E = - \frac{RT}{p}\,dp$$

Integrando:

$$n\,F\,E = - R\,T\,L\,p + C$$

para

$$p = P \text{ se tiene : } E = 0$$

Por consiguiente:

$$0 = - R\,T\,L\,p + C \qquad C = R\,T\,L\,P$$

de modo que:

$$E = \frac{RT}{nF}\,L\,\frac{P}{p} = \frac{RT}{0.4343\,nF}\,\log\,\frac{P}{p}$$

$$E = 0.00019837\,\frac{T}{n}\,\log\,\frac{P}{p}$$

Reemplazando las presiones osmóticas P y p por las correspondientes concentraciones, se tendrá finalmente:

$$E = 0.00019837\,\frac{T}{n}\,\log\,\frac{C}{c}$$

Siendo C la concentración que anularía a la tensión de disolución del metal.-

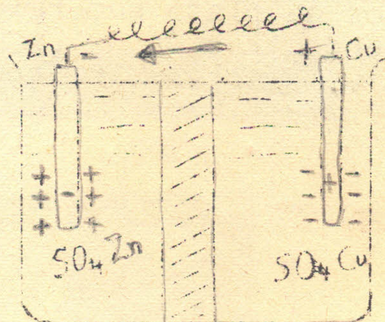
Teoría de la generación de corriente, en el elemento galvánico.-

Las consideraciones contenidas en los parágrafos precedentes permiten dar una noción precisa del mecanismo según el cual se desarrolla el fenómeno de genración de corriente en los sistemas químicos electromotores que contienen un metal.-

Para fijar ideas examinaremos el caso particular presen-

tado por la pila Daniell, la què está constituída por una barra de zinc y una barra de cobre sumergidas en soluciones de sulfato de zinc y sulfato de cobre respectivamente.-

Ambas soluciones se encuentran separadas por un diafragma poroso.-



Debido a su gran tensión de disolución , el zinc emite en la solución de sulfato de zinc una cierta cantidad de iones (Zn) positivos: mientras que inversamente, suponiendo que la presión osmótica de los iones (Cu) sea suficientemente grande, se depositarán dichos iones sobre la barra de cobre, la que se encontrará así cargada positivamente.-
Si el circuito exterior está abierto; no podrán pasar a la solución ni los iones (Zn) ni los iones (Cu), porque las tensiones de disolución electrolítica de estos metales se encuentran equilibradas por las acciones electrostáticas originadas por las cantidades infinitesimales de iones que al introducir las barras metálicas en lasrespectivas soluciones, han pasado a ellas.-

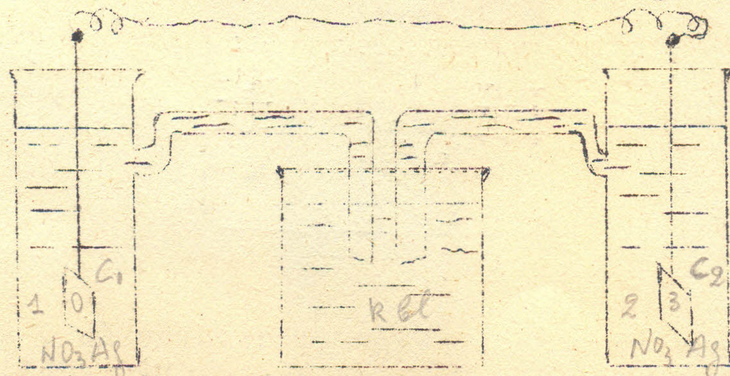
Por lo tanto, en estas condiciones es imposible todo cambio químico en el elemento.-
Sin embargo no sucede así cuando se ligan los dos electrodos por medio de un conductor, porque las tensiones eléctricas debidas a la disolución y a la precipitación respectiva de los dos metales, se encuentran igualadas y la reacción se desarrolla en un sentido tal que el metal que tiene mayor tensión de disolución, pasa en la forma iónica a la solución, mientras que los iones del metal cuya tensión de disolución es menor, se depositan.-

Por consiguiente, en el elemento Daniell, el zinc se disuelve, mientras que una cantidad equivalente de cobre se deposita, porque la fuerza que tiende a hacer pasar al metal bajo la forma iónica a la solución, es mayor para el zinc que para el cobre.-

<u>La disolución del zinc y la precipitación del cobre trae aparejado un movimiento de elctricidad positiva del cobre al</u>

zinc, en el circuito exterior, o sea la producción de una corriente eléctrica en el sentido indicado.-

Pilas de concentración.- Consideremos una pila constituída por dos electrodos de plata sumergidos en soluciones de nitrato de plata de concentración C_1 y C_2, ligadas por un electrolito indiferente, como el cloruro de potasio.-



Si suponemos que $C_1 > C_2$ la presión osmótica de la solución de concentración C_1 será mayor que la de la otra solución.-

Al introducir los electrodos en sus respectivas soluciones, cada uno de ellos adquirirá el potencial de equilibrio correspondiente a la concentración de su disolución, sin que se produzcan cambios apreciables.-

Pero, al unir los electrodos por un conductor metálico, tienden a igualarse los potenciales, lo cual va aparejado a una pertubación del equilibrio, perturbación que durará tanto como la corriente. En este caso, como el equilibrio tiende a restablecerse en todo momento, se producirá una transformación química perceptible.-

---

Al pasar la corriente, el electrodo sumergido en la solución diluída se disolverá emitiendo iones (Ag) al seno de la solución y simultaneamente se producirá el depósito del metal sobre el electrodo sumergido en la solución más concentrada.-

Designemos por E_1 y E_2 a los potenciales electrolíticos de los electrodos y por E_0 a la diferencia de potencial de contacto de las dos soluciones. Finalmente, designemos por w_1 y w_2 a los potenciales de los dos electrodos y w_1' y w_2' a los potenciales de las soluciones.-

Según hemos visto anteriormente, la diferencia de potencial de contacto de dos soluciones de concentraciones C_1 y C_2, está dado por la sección:

$$Eo = 0.00019837 \; T \; \frac{U - V}{U + V} \; \log. \; \frac{C_1}{C_2}$$

Por otra parte el potencial de contacto de un metal por un elctrolito, era igual a :

$$E = 0.00019837 \; T \log. \; \frac{\mathcal{C}}{c}$$

Estas fórmulas fueron deducidas para electrolitos monovalentes; en el caso de electrolitos polivalentes, bastrá dividir los segundos miembros por el número que exprese su valencia. Aplucando lasfórmulas precedentes en el caso considerado tendremos:

$$E_1 = w_1' - w_1 = 0.00019837 \; T \log. \frac{C}{C_1}$$

$$E_0 = w_2' - w_1' = 0.00019837 \; T \; \frac{U-V}{U+V} \log. \frac{C_1}{C_2}$$

$$E_2 = w_2' - w_2 = 0.00019837 \; T \; \log, \; \frac{C}{C_2}$$

De donde:

$$E = w_1 - w_2 = - E_1 - E_0 + E_2 =$$

$$= 0.00019837 \; T \left(\log. \frac{C}{C_2} - \log \frac{C}{C_1} - \frac{U-V}{U+V} \log. \frac{C_1}{C_2}\right)$$

$$= 0.00019837T \left(1 - \frac{U-V}{U+V} \right) \log. \frac{C_1}{C_2} \quad \text{volts.-}$$

y finalmente tendremos que la fuerza electromotriz de la pila considerada será igual a:

$$E = 0.00019837 \; T \; \frac{2V}{U + V} \log. \; \frac{C_1}{C_2} \quad \text{volts.-}$$

Si se hubiera tratádo de electrolitos polivalentes la fórmula general sería :

$$E = 0.00019837 \; \frac{T}{n} \; \frac{2V}{U + V} \log \frac{C_1}{C_2} \quad \text{volts.-}$$

Supongamos que las soluciones de nitrato de plata fueran respectivamente décimo y céntimo normales, tendremos:

$$C_1 = 0.1 \quad ; \quad C_2 = 0.01$$

Como el nitrato de plata se disocia:



$$N\,o^3\ Ag = (NO^3)^- + (Ag)^+$$

las movilidades de los iones serán:

$$U = \text{movilidad } (Ag)^+ = 5.70 \times 10^{-4}\ cm^2/seg/volt.$$

$$V = \text{movilidad } (NO^3)^- = 6.50 \times 10^{-4}\ cm^2/seg/volt.$$

Por lo tanto, a la temperatura de 18º (T= 291º) se tendrá:

$$E = 0.00019837 \times 291\ \frac{2 \times 6.50}{5.70 + 6.50}\ \log.\frac{0.1}{0.01} = 0.061\ volt$$

<u>Pilas a amalgamas.</u>- No solamente pueden obtenerse pilas de concentración empleando diferentes concentraciones de un electrolito, sinó que también se pueden preparar elementos de aquel tipo, usando electrodos metálicos de concentración variable.-

La concentración de los metales puede variar durante un proceso electroquímico, si se emplean sus soluciones en mercurio, es decir sus amalgamas.-

Así por ejemplo, es posible construir una pila de concentración introducinedo dos electrodos de amalgamas de zinc de diferentes composición, en una solución de sulfato de zinc.-

Esta pila difiere de las pilas de concentración estudiadas, en que la presión osmótica de los iones (Zn) en contacto con los electrodos, es idéntica siendo distinta la concentración en zinc de los mismos y correspondiéndoles por lo tanto, tensiones de disolución electrolíticas diferentes.-

Sean:

E_1 y E_2 los potenciales electrolíticos de los electrodos.

C la concentración del electrolito.-

C_1 y C_2 las concentraciones correspondientes a las tensiones de disolución electrolítica de los electrodos, constituídos respectivamente por una amalgama concentrada y otra diluída de zinc.-

$$E_1 = 0.00019837 \frac{T}{n} \log. \frac{C_1}{C}$$

$$E_2 = w - w_2 = 0.00019837 \frac{T}{n} \log. \frac{C_2}{C}$$

Como la tensión de disolución del zinc, es mayor en la amalgama concentrada que en la diluída, tendremos:

$$C_1 > C_2$$

Al pasar la corriente, la amalgama concentrada se disolverá emitiendo iones (Zn^{+}) al seno de la solución y al mismo tiempo se depositará zinc sobre la otra amalgama.-

De modo que la fuerza electromotriz E, del elemento considerado será igual a:

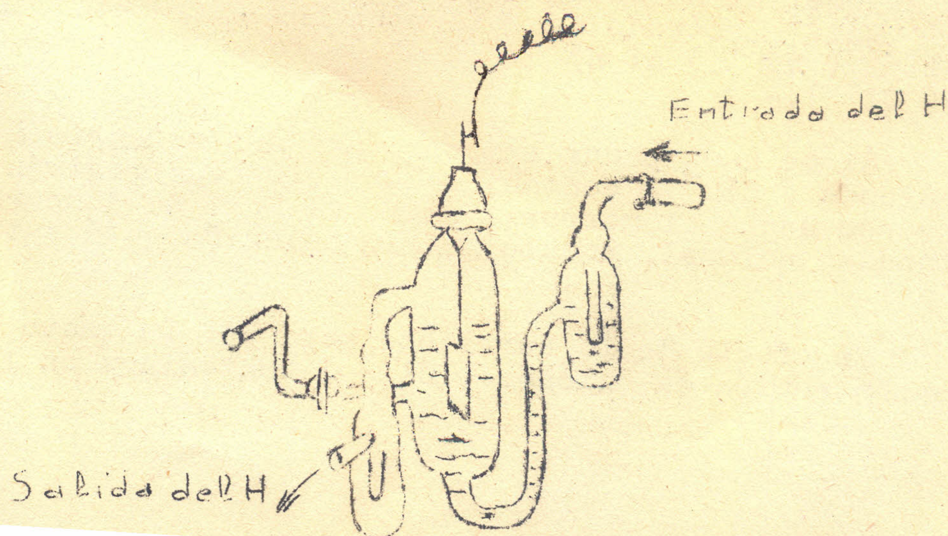
$$E = E_1 - E_2 = 0.00019837 \frac{T}{n} \log \frac{C_1}{C_2} \text{ volts.-}$$

Pilas de gases.- Hasta ahora hemos considerado unicamente pilas cuyos electrodos estaban constituídas por metales o amalgamas; sin embargo, es interesante hacer notar que los gases pueden también utilizarse en la misma forma.-

Los electrodos de gases pueden realizarse usando electrodos de metal (generalmente platino) recubiertos con el mismo metal finamente dividido que juega el rol de absorbente de los gases.-

El electrodo de platino así preparado se sumerge parcialmente en una solución de un lectrolito que contenga iones correspondientes al gas y se hace burbujear este en la solución, hasta que la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución sea constante.-

La figura ilustra respecto al recipiente ideado por Sörensen para realizar un electrodo de hidrógeno.-



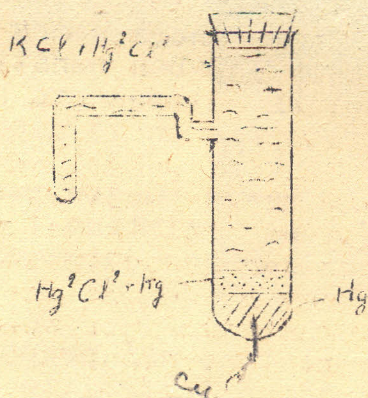
Si se coloca en el recipiente central una solución normal de ácido clorhídrico y se deja burbujear libremente el hidrógeno, de modo que su presión se mantenga a 760 mm., se habrá preparado un electrodo normal de hidrógeno el que se utiliza muy amenudo como tipo de comparación enlas medidas electroquímicas.-

El conjunto de dos electrodos de hidrógeno conteniendo dos soluciones ácidas o alcalinas de diferentes concentración constituyen una pila de concentración semejante a las ya estudiadas y cuya fuerza electromotriz se calcula aplicando la fórmula respectiva.-

---

Electrodo normal de calomel.- El electrodo normal de calomel es un electrodo de segunda especie o sea un electrodo reversible con respecto al anión.-

El electrodo normal de calomel se prepara en la forma indicada en la figura adjunta.-



En el fondo del recipiente se coloca mercurio metálico y sobre él, una mezcla de mercurio y calomel.-

Luego se llena el recipiente con una solución saturada de calomel en solución normal de cloruro de potasio.-

Este electrodo es reversible no solamente con respecto al catión (Hg^+) si nó que también lo es con respecto al anión (Cl^-).-

Si se hace pasar la corriente del mercurio a la solución los aniones (Cl^-) contenidos en esta se dirigirán en sentido inverso hacia el mercurio sobre el cual se descargarán depositándose calomel, puesto que la solución está saturada de esta sal.-

El efecto de la corriente será por lo tanto disminuir la concentración de aniones (Cl^-) contenidos en la solución

y transformar en calomel un poco de mercurio del electrodo.-

Una corriente de sentido inverso, llevará hacia el electrodo los cationes (Hg^{+}) de la solución, la que no estando ya saturada de esta sal, disolverá una nueva cantidad de ella, en la que aparecerán así nuevos iones (Cl^{-}) .-

El efecto de esta corriente será pues el de aumentar la concentración de los iones (Cl^{-}) contenidos en la solución y depositar en el electrodo una cierta cantidad de mercurio.-

Medidas de los potenciales electrolíticos.- Supongamos que se conozca el valor exacto de una diferencia de potencial electrodo- solución, es decir el potencial electrolítico absoluto de un electrodo dado; en esas condiciones, para determinar en valor absoluto el potencial de un electrodo cualquiera, bastará asociarlo al primero para formar una pila de la cual se medirá la fuerza electromotriz.-

Sin embargo, en la actualidad, a pesar de numerosas tentativas realizadas, no ha sido posible medir con rigurosa exactitud ningún potencial absoluto, por lo cual en las medidas de los potenciales electrolíticos ha sido necesario adoptar un electrodo de referencia, habiéndose elegido con tal fin al electrodo normal de hidrógeno.-

Entre los métodos ideados para la medida depotenciales absolutos, cabe mencionar al que utiliza el electrodo de gotas. Cuando se hace caer gota a gota un delgado filete de mercurio en un vaso que contenga una solución de sal mercuriosa, los iones positivos Hg son retenidos por la superficie de las gotas de mercurio y arrastrados por ellas conjuntamente con un número electricamente equivalentes en aniones.-

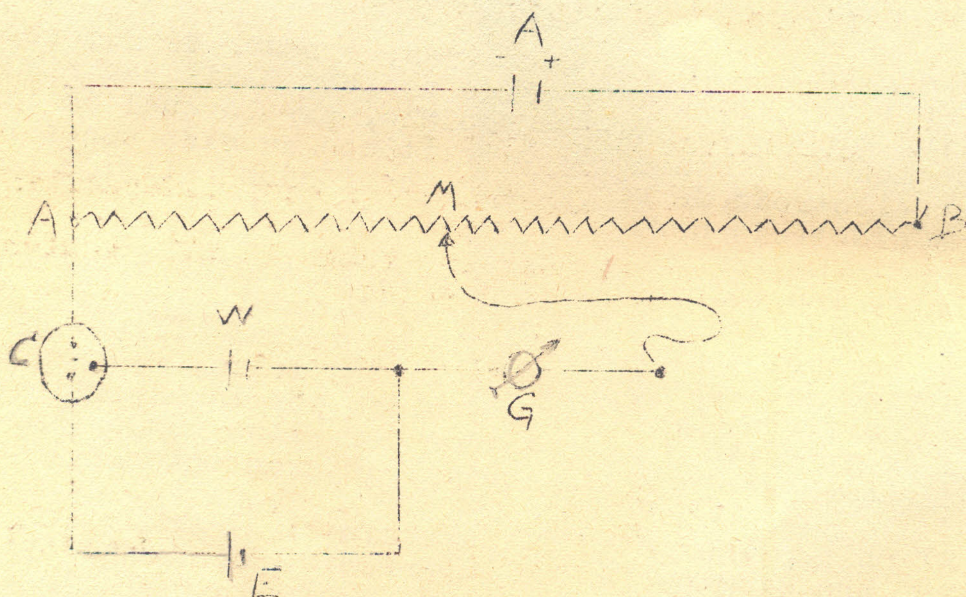
Al unirse las gotas de mercurio en el fondo del vaso, se produce una disminución de superficie que produce la liberación de los iones retenidos, que vuelven al electrolito.-
De esta manera, la sal mercuriosa es transportada de la parte superior de la solución, a la parte inferior; prosiguiendose este proceso hasta que la concentraciónde iones mercuriosas en la parte superior es tal que no se produce diferencia de potencial alguna entre las gotas de mercurio y la solución; o sea, hasta que la concentración del ión mercurioso sea igual a la concentración correspondiente a la tensión de disolución del metal. Por consiguiente, a partir de ese instante, el electrodo de gotas se comportará como un electrodo de potencial cero.-
Si en el vaso de referencia se coloca una solución normal de cloruro de potasio saturada de calomel, la fuerza electromotriz de la pila formada por el electrodo de gotas (cuando ha alcanzado el potencial cero) y la capa de mercurio depositada en el fondo del vaso, será igual al potencial abso-

luto de dicha capa, o sea igual al potencial absoluto del electrodo normal de calomel, que ha sido estimado por este procedimiento en + 0.560 voltios.-

El potencial del electrodo normal de calomel, relativo al electrodo normal de hidrógeno, es a 20º igual a + 0.286 voltios.-

La medida de los potenciales electrolíticos se reduce por consiguiente a la medida de la fuerza electromotriz de la pila formada por el electrodo en estudio y un electrodo patrón; utilizándose preferentemente en estas medidas al electrodo de calomel como término de comparación.-

La medida de las fuerzas electromotrices se efectúa por lo general por el método de oposición de Poggendorff, cuyo montaje se indica esquemáticamente en la siguiente figura.-



En el circuito del acumulador A cuya tensión E_A debe permanecer constante durante toda la experiencia, se intercala una resistencia calibrada A B ; conectándose en oposición al acumulador, una pila W de fuerza electromotriz E_W constante y rigurosamente conocida o la pila a estudiar E , por medio del conmutador C .-

Conectando primeramente a la pila patrón W, se desplaza el cursor M sobre la resistencia calibrada, hasta que no pase corriente por el galvanómetro o electrómetro capilar colocado en G . En estas condiciones se cumplirá que:

$$\frac{E_A}{E_W} = \frac{AB}{AM_W}$$

Se repite la operación sacando del circuito a la pila patrón, y colocando la pila E formada por el electrodo patrón (de calomel) y el

electrodo en estudio; cumpliéndose en ese caso que:

$$\frac{E_E}{E} = \frac{AB}{AM_E}$$

de estas dos expresiones se deduce que:

$$\frac{AB}{A\ Mw} \cdot Ew = \frac{AB \cdot E}{A\ M_E}$$

De donde:

$$E = Ew \times \frac{A\ M_E}{A\ Mw}$$

En estas clase de medidas, se utiliza una pila patrón que debe poseer las siguientes cualidades:

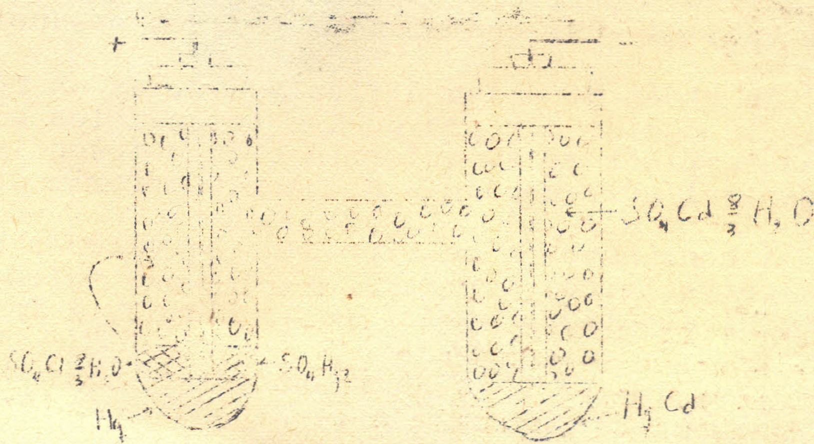
a) ser fácilmente reproducible.-

b) ser reversible.-

c) no polarizarse fácilmente.-

d) tener una fuerza electromotriz casi independiente de la temperatura.-

Todas estas cualidades las reune la pila Weston representada esquemáticamente en la figura:



El polo positivo está formado por mercurio, sobre el cual se coloca una capa de sulfato mercurioso triturado con mercurio y el polo negativo está constituído por una amalgama del 10 al 15% de cadmio; siendo el electrolito una solución saturada de sulfato de cadmio con cristales de $SO^4\ cCd\ \frac{8}{3}\ H^2\ O$.-

La fuerza electromotirz de la pila Weston es 20º C igual a:

$$E_{20} = 1.01827 \text{ voltios.-}$$

Potenciales Electrolíticos normales.- Si se introduce un metal M en una solución de una de sus sales AM , normal en iones M , la diferencia de potencial que existe entre el metal y la solución ha sido denominada " potencial electrolí- normal" del metal M.-

Para aplicar esta definición en todo su rigor, será necesario conocer los valores absolutos de estos potenciales, los que dadas las dificultades anteriormente indicadas, se refieren por lo general al electrodo normal de hidrógeno.-

Aún en estas condiciones, la determinación de los potenciales electrolíticos es difícil; puesto que sería necesario en cada caso tener una superficie metálica rigurosamente limpia, en contacto con una solución de concentración iónica perfectamente conocida. En todo rigor, estas dos condiciones son raras veces realizadas por las siguientes razones:

1º)La concentración iónica de las soluciones sólo es conocida para las soluciones muy diluídas, en lasque se puede admitir que la disociación es completa.-

2º)Cuando los iones de una solución se hidratan, el electrodo deja de ser reversible, pués no emite iones idénticos a los que sobre él se descargan.-

3º)No existe sino un número muy limitado de metales que pueden mantenerse sumergidos en la solución de una de sus sales sin que su superficie experimente una alteración de orden químico, quedando así contaminada por los productos de la reacción.-

En razón de estas dificultades, es en muchos casos imposible la medida directa de los potenciales electrolíticos, debiéndose emplear en su determinación métodos indirectos que por lo general sólo conducen a valores aproximados.-

A continuación se expresan los valores de los potenciales electrolíticos normales, de algunos aniones y cationes, referidos al electrodo normal de hidrógeno, a la temperatura de 20º C.-

Li . . .	- 3.02	Ni . . .	- 0.22	Au . . .	+ 1.50
K . . .	- 2.92	Pb . . .	- 0.12	O . . .	+ 1.20
Na . . .	- 2.71	Sn . . .	- 0.10	I . . .	+ 0.54
Mg . . .	- 1.55	H^2 . . .	$\pm$ 0	Br . . .	+ 1.08
Zn . . .	- 0.76	Cu . . .	+ 0.34	Cl . . .	+ 1.36
Fe . . .	- 0.43	$Hg/Hg_2^{\cdot\cdot}$.	+ 0.80	(OH) . .	+ 1.68
Cd . . .	- 0.40	Ag . . .	+ 0.80	(NO^3). .	+ 1.88
Co . . .	- 0.29	$Hg/Hg^{\cdot\cdot}$.	+ 0.86	(SO^4). .	+ 1.95

La serie de potencial constituye la expresión cuantitativa del hecho conocido desde la antigüdad, según el cual, los metalès más nobles son desalojados de sus disoluciones por los menos nobles.-

Los valores que se acaban de establecer permiten predecir la fuerza electromotriz de una pila obtenida combinando dos electrodos cualesquiera, despreciando las difrencias de potencial de contacto de los electrolitos que son siempre muy pequeños en comparación con las que se observan en los electrodos.-

Así por ejemplo, para la pila Daniell constituída por un electrodo de cobre sumergido en una solución normal de sulfato de cobre y un electrodo de zinc sumergido en una solución de sulfato de zinc, la fuerza electromotriz será igual a:

$$E = 0.34 - (- 0.76) = 1.10 \text{ volts.-}$$

Muy corrientemente se efectúan medidas de diferehcia de potehciales empleando el electrodo normal de calomol; estas medidas pueden referirse al electrodo normal de hidrógeno, teniendo presente que cuando se toma el electrodo de hidrógeno como cero, la fuerza electromotriz del electrodo normal de calomol es igual a + 0.283 volts.-

---

Referencias Bibliógraficas.-

G.Eggert - Tratado de Química Física.-

S.Glasstone - Electrochimie des Solutions.-

M.Vézes - Leç ons de Chimie Physique .-

H.Dannel - Electroquímica.-

Capitúlo XVII.-

Electrolisis-

La palabra "elecrtrólisis" en su más amplio sentido comprende todas aquellas manifestaciones y fenómenos a que da lugar el paso de una corriente eléctrica a través de los cuerpos electricamente conductores.-
En los capítulos anteriores hemos estudiado algúnos de estos fenómenos, en particular los relacionados con el transporte de la corriente por traslación de los iones; las ideas allí expuestsa pueden resumirse en la siguiente forma: en el transporte de la corriente toman parte todos los iones presentes y en tanto mayor escala, cuanto mayor es su número y también cuanto mayor es su movilidad.-

Como consecuencia del pasaje de la corriente los cationes se dirijen hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo y el resultado es, que si no hay obstáculo o separación que lo impida, los cationes se acumularán en el cátodo y los aniones en el ánodo.-

La polarización.- Consideremos dos electrodos de cobre sumergidos en una celda electrolítica conteniendo una solución sulfato de cobre; entre ambos electrodos y la solución, existirá la misma diferencia de potencial dada por la expresión :

$$E = 0.00019837 \frac{T}{2} \log. \frac{C}{c} \quad (1)$$

Por consiguiente si conectamos los electrodos con los bornes de un voltímetro, el aparato no acusará ninguna desviación.
Si se hace pasar la corriente eléctrica por la celda electrolítica, uno de los electrodos comenzará a disolverse, depositándose cobre metálico sobre el otro electrodo. Si al cabo de algún tiempo se interrumpe el pasaje de la corriente y se conectan el ánodo y el cátodo con el voltímetro, éste acusará el pasaje de corriente eléctrica por el circuíto, en sentido contrario a la que provocó anteriormente la electrolisis.-

Los electrodos no estarán por lo tanto a igual potencial, encontrándose polarizados, midiendo esta polárización, la fuerza contraelectromotriz que se manifiesta en esas condiciones.-

Este fenómeno es producido por las variaciones de concentración experimentadas por el elctrolito en las vecindades de los electrodos; en efecto, durante el pasaje de la corriente el ánodo se disolverá y por consiguiente la concentración anódica c_a será mayor que la concentración inicial c. Por el contrario, en la zona catódica se producirá una disminución de concentración del electrolito, con lo que serán distintas las diferencias de potencial entre los electrodos y el electrolito, de donde aparición de una fuerza contraelectromotriz de polarización igual a:

(1) C conc. que anula la tensión de disolución del metal.

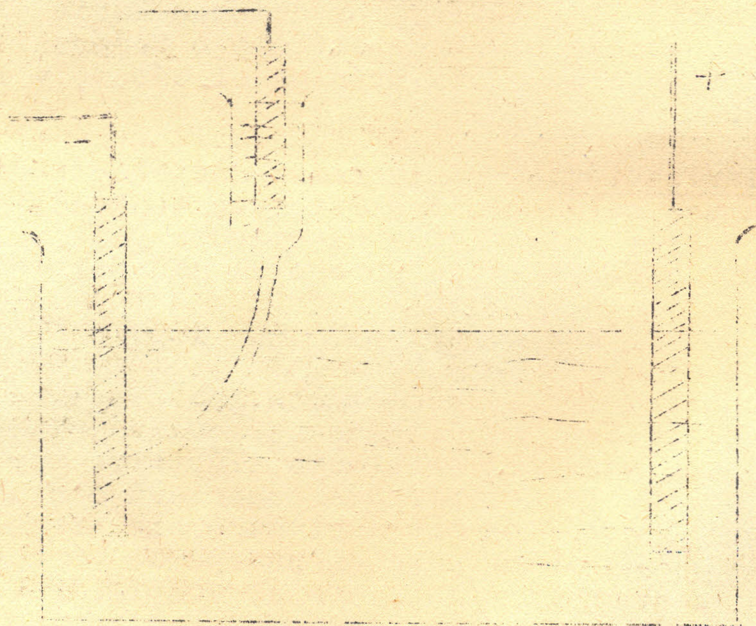
$$E = 0.00019837 \frac{T}{2} \log.\frac{C}{c_c} - 0.00019837 \frac{T}{2} \log. \frac{C}{c_a}$$

$$E = 0.00019837 \frac{T}{2} \log. \frac{C_a}{C_c}$$

Como las variaciones de concentración experimentadas por el electrolito en las vecindades de los electrodos, son relativamente muy pequeñas, la fuerza contraelectromotriz por ellas producida es por lo general muy débil.-

La polarización de un electrodo será, de acuerdo con lo dicho, igual a la diferencia entre el potencial estático (corriente de electrolisi nula) y el potencial dinámico (electrolisis desarrollándose).-

La medida de la polarización de los electrodos es realiza asociando al electrodo en cuestión, un segundo electrodo constituído por una barra del mismo metal sumergida en el mismo electrolito, contenido en un tubo de la forma indicada en la figura siguiente.-



Midiendo en el transcurso de la elecrtolisis la diferencia de potencial entre estos dos electrodos por el método de Poggendorf, se obtiene la polarización buscada; puesto que el potencial del electrodo auxiliar corresponderá al potencial estatico del electrodo en estudio.-

En el caso considerado, la fuerza electromotriz de polarización ha sido originada por la variación de concentración del electrolito; lo más frecuente es que dicha fuerza contraelectromotriz sea originada por cambiso experimentados por los electrodos en el transcurso de la electrolisis.-

Así por ejemplo si se somete a la electrolisis con electrodos de platino, a una solución normal de cloruro de zinc, se obtendrá un depósito de zinc en el cátodo y un desprendimiento de cloro en el ánodo. Al depositarse el zinc en el cátodo, este se comportará entonces como un electrodo de zinc y le corresponderá un potencial igual a - 0.76 voltios; igualmente el ánodo, se comportará como un electrodo de cloro, correspondiéndole un potencial de 1.36 voltios.-

De modo que la fuerza contraelectromotriz de polarización será igual en este caso a :

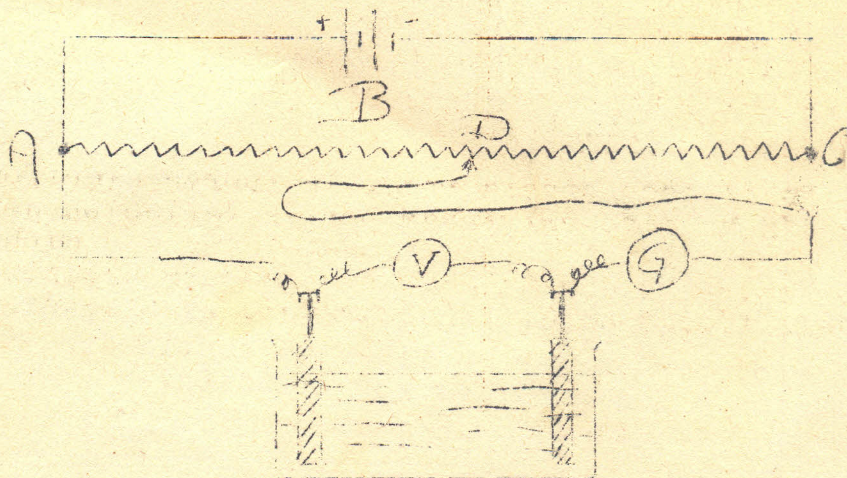
$$(+ 1.36) - (- 0.76) = 2.12 \text{ voltios.-}$$

De modo que para obtener la descomposición electrolítica del cloruro de zinc, la fuerza electromotriz deberá ser superior a 2.12 voltios.-

La fuerza electromotriz que debe sobrepasarse para que una corriente circule por un electrolito se denomina " potencial de descomposición " del electrolito, y es evidente, como se vió en el ejemplo anterior, que el potencial de descomposición, es igual a la fuerza electromotriz de una pila, en la que los productos de la electrolisis son las substancias que la constituyen,-

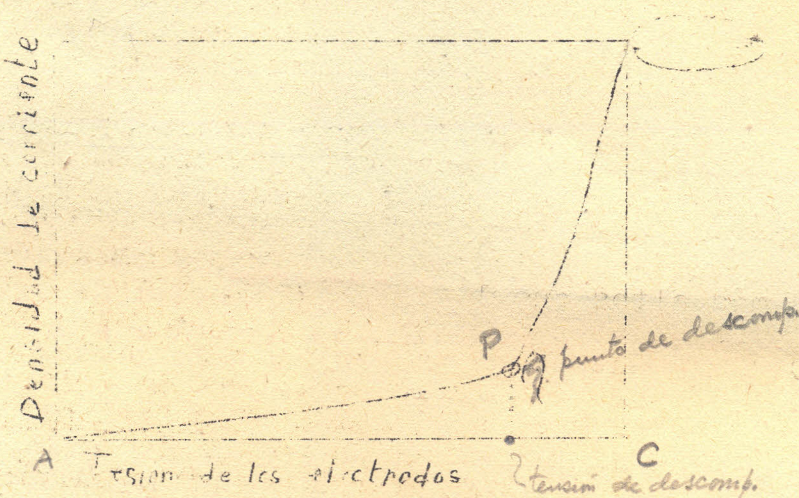
Como la fuerza electromotriz de tal pila es igual a la suma algebraica de las diferencias de potencial de los electrodos, es evidente que el potencial de descomposición es también igual a la suma de estos dos factores, es decir a las sumas de los potenciales necesarios para descargar al anión y al catión respectivamente.-

Sobretensión.- Consideremos ahora el caso de la electrolisis de una solución normal de ácido sulfúrico mediante dos electrodos de platino pulido, utilizando el montaje indicado esquemáticamente en la siguiente figura.



La fuente de generación de energía B, se encuentra ligada a una resistencia AC, a lo largo de la cual se desliza el cursor D que permite variar regularmente la diferencia de potencial entre los puntos A y D, conectados con los electrodos de platino. En G se coloca un galvanómetro o un miliamperímetro y en V, un voltímetro de gran resistencia.-

Si al iniciarse la experiencia se coloca el cursor en el punto C, la fuerza electromotriz aplicada a los electrodos será muy débil; aumentando progresivamente dicha fuerza electromotriz desplazando el cursor hacia el punto A, variará la intensidad de corriente que pasa por el circuito, en la forma indicada en el diagrama siguiente.



Este diagrama pone de manifiesto un aumento brusco de la densidad de corriente, a partir del punto P de la curva, que para el caso considerado, corresponde a una diferencia de potencial de 1,7 voltios.-

Al interrumpirse el pasaje de la corriente, se observa que el voltímetro V acusa una diferencia de potencial entre los electrodos que tiende más o menos rápidamente a cero; es decir que en estas condiciones, en la cuba electrolítica se produce una fuerza contraelectromotriz o puesta a la fuerza electromotriz aplicada y que proviene de la acumulación de oxígeno y de hidrógeno en los electrodos, los que se comportan como si fueran dos electrodos a gas.-

Al aplicar una débil fuerza electromotriz en los electrodos de la cuba electrolítica, se establece el pasaje de corriente a través de la misma, produciéndose un débil desprendimiento de oxígeno y de hidrógeno en los electrodos con lo que se originará rápidamente una fuerza contra electromotriz que se opondría casi completamente al pasaje de la corriente, si aquellos gases pudieran acumularse; pero, por un fenómeno de difusión, son lentamente desplazados de los electrodos y una débil cantidad de corriente atraviesa el elemento, suficiente sin embargo, para dejar en libertad cantidades de oxígeno, e hidrógeno equivalentes a las perdidas por difusión.-

Si se aumenta la fuerza electromotriz, los gases se acumulan rapidamente en los electrodos y como su desaparición sólo puede realizarse por difusión , la corriente que atraviesa el elemento se mantiene débil; cuando la acumulación de gases en las zonas inmediatas a los electrodos se hace muy grande, comienza el desprendimiento de burbujas gaseosas y los electrodos se comportan en ese momento como electrodos de gas, alcanzando su máximo valor la fuerza contraelectromotriz ; a partir de ese instante, todo aumento de fuerza eléctromotriz produci un aumento rápido de la corriente que atraviesa la cuba electrolítica.-

El punto P del diagrama, que corresponde a este aumento rápido de la densidad de corriente, se denomina punto de descomposición del electrolito y por lo general corresponde a la iniciación del desprendimiento gaseoso en los electrodos.-

El valor de la fuerza electromotriz que corresponde a ese punto, se denomina tensión de descomposición del electrolito.

Considerando a la fuerza contraeléctromotriz como originada por un elemento constituído por un elecrtodo de oxígeno y otro de hidrógeno, el cálculo daría para ella el valor de 1,20 voltios[1] Esto pone de manifiesto una característica general de la polarización con desprendimiento gaseoso, la que alcanza a valores más altos que los previstos, debido a la acumulación y a la adsorción de los gases en la superficie de los electrodos.-

Conservándose aún una definición establecida por Caspari en 1899, la fuerza contraelectromotriz de polarización originada en estas condiciones, se denomina " sobretensión ".-

La definición general de polarización se mantendría válida en este caso, y lasobretensión correspodería a la diferencia entre un potencial estático y un potencial dinámico. El primero de estospotenciales deberá medirse cuando están en equilibrio el gas y los iones que le dan origen al descargarse sobre el respectivo electrodo; es decir: cuando el sistema gas-ión es reversible. El segundo potencial se medirá em el transcurso de la electrolisis, cuando se produce el desprendimiento gaseoso.-

Así por ejemplo, al realizar la electrolisis del ácido sulfúrico con cátodo de plomo, se produce una cierta sobretensión sobre este electrodo; de acuerdo con lo anteriormente expresado, esta sobretensión sería igual a la fuerza electromotriz de la pila constituída asociando el cátodo de plomo durante su funcionamiento, a un electrodo reversible de hidrógeno formado por una lámina de platino platinada, sumergida en una porción del líquido electrolizado, en el que se haría burbujear hidrógeno.-

Estaríamos en este caso en presencia de dos electrodos; uno reversible, caracterizado por un potencial estático, y otro irreversible, caracterizado por un potencial dinámico.-

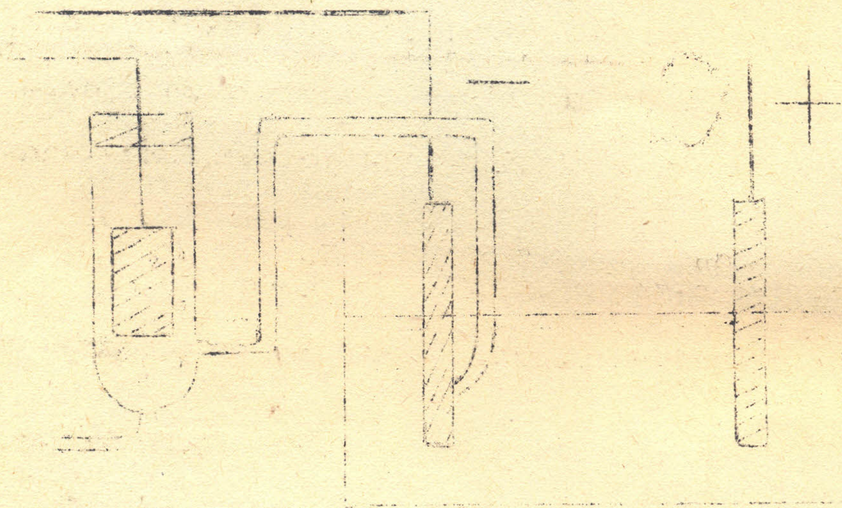
El platino platinado y el plomo, servirián solamente de soporte para los electrodos de hidrógeno; sin embargo, no hay que deducir de aquí que la naturaleza química del soporteno tiene influencia sobre el fenómeno. Por el contrario, la experiencia

(1) NOTA- Sin embargo el valor medido corresponde a 1,70 volts.

demuestra que la sobretensión depende de la naturaleza del gas desprendido, de la naturaleza del electrodo y del estado de su superficie, de la temperatura y de la densidad de corriente.

Aún no se conoce rigurosamente la causa que produce la sobretensión; la teoría más verosímil, admite la formación sobre la superficie del electrodo de compuestos entre el metal y el gas desprendido. Estos compuestos se producirían como consecuencia de las presiones enormes que existirían sobre el electrodo y serían más o menos estables. Así, por ejemplo, cuando el hidrógeno se desprende sobre un cátodo de plomo, el electrodo estaría constituído en realidad por un compuesto inestable de fórmula Pb^{x} H .

La medida de las sobretensiones de hidrógeno se realizaría en la forma indicada esquemáticamente en la figura siguiente.



Sobretensiones de hidrógeno de algunos metales, en voltios.

Platino platinado	0	Cobre	0.23
Oro	0.02	Cadmio	0.48
Platino pulido	0.09	Estaño	0.53
Plata	0.15	Plomo	0.64
Níquel	0.21	Zinc	0.70

Sobretensiones de oxígeno de algunos metales, en voltios.

Níquel esponjoso	1.28	Cobre	1.53
Níquel pulido	1.35	Plomo	1.63
Platino platinado	1.47	Plata	1.63

Hierro - - - - - - 1.47   Platino pulido - - - 1.75

Cobre - - - - - - 1.48

Separación electrolítica de los metales.- El estudio de los potenciales y de la polarización, permite prever la forma en que se realizará la separación electrolítica de los metales.-
Si la solución a electrolizar contiene varios aniones y cationes, al establecerse una diferencia de potencial entre los electrodos, los iones que se depositarán sobre los electrodos serán aquellos para los cuales la tensión necesaria sea mínima.-

Supongamos que se sometiera a la electrolisis, una solución normal de nitrato de plata, que contuviera además pequeñas proporciones de nitratos de cobre y de zinc.-

Los potenciales de descarga de los iones contenidos en la solución, serían:

Ag	Cu	Zn	No^3
+ 0.80	+ 0.34	-0.76	+ 1.88

Correspondiendo por lo tanto los siguientes potenciales de descomposición:

NO^3 Ag^+ . . . . 1.88 - 0.80 = 1.08 volts.

NO^3 Cu . . . . 1.88 - 0.34 = 1.54 "

NO^3 Zn . . . . 1.88 + 0.76 = 2.64 "

El desarrollo de la electrolisis se efectuará en la siguiente forma: una vez que se haya sobrepasado la tensión de 1.08 volts, comenzará a depositarse la plata en el cátodo; como ésto acarreará la disminución de la concentración de la solución, será necesario aumentar paulatinamente la tensión.-

Al llegar a 1.54 volts, comenzará a depositarse el cobre em el cátodo; de modo que si ésto se hubiera cambiado antes de llegar a esta tensión, el cátodo primitivo contendría solamente un depósito de plata pura.-
Ahora bien, al llegar a 1.54 volts, la tensión habrá recibido un incremento de 0.46 volts, a partir del valor para el cual comenzó la electrolisis, por consiguiente, la concentración de la solución de nitrato de plata en el momento de iniciarse el depósito de cobre, será igual a $N/10^8$, correspondiéndole 0.001079 miligramos de plata por litro, cantidad despreciable en comparación con el depósito obtenido.-

De modo que practicamente, en el momento en que se inicia el depósito de cobre, la plata ha sido eliminada de la solución y se continuará depositando cobre puro sobre el cátodo, hasta que la tensión llegue a ser igual a la correspondiente a la descomposición del nitrato de zinc.-

Mediante un razonamiento semejante al efectuado respecto a la plata, se demostraría que al alcanzarse aquella tensión unicamente quedarían en el electrolito ligeros vestigios de cobre.-

Consideremos ahora el caso de la electrolisis con electrodos de platino platinado, de una solución de cloruro de zinc, cloruro de cadmio y ácido clorhídrico, siendo la concentración hidrogeniónica de la solución igual a 1.-

Los potenciales de descarga de los electrolitos serán iguales a :

H Cl - - - - - - - - 1.36 - 0 = 1.35 voltios

Cd Cl^2 - - - - - - 1.36 - (-0.40) = 1.76 voltios

Zn Cl^2 - - - - - - 1.36 - (-0.76) = 2.12 voltios

Al prever la forma en que se desarrollará la electrolisis, es necesario también tener en cuenta la sobretensión de hidrógeno, que según hemos visto es igual a 0.48 voltios para el cadmio y 0.70 voltios para el zinc.-

Aplicando a los bornes de la cuba electrolítica una fuerza electromotriz creciente, se iniciará a 1.36 voltios la electrolisis del ácido clorhídrico; cuando la diferencia de potencial entre los electrodos sea igual a 1.76 voltios, se formará un depósito de cadmio, suspendiéndose de inmediato el desprendimiento de hidrógeno, que solamente volverá a producirse cuando la diferencia de potencial sea igual a:

1.36 + 0.48 = 1.84 voltios

Cuando la tensión en los bornes de la cuba llegue a 2.17 voltios, se habrá depositado practicamente todo el cadmio, iniciándose entonces el depósito de zinc.-

Electrolisis por vía seca.- La mayor parte de las sales tienen al estado sólido, una conductividad apreciable a la temperatura ordinaria, aunque por lo general muy pequeña.-

La existencia de esta conductividad demuestra que estas sales se encuentran en esas condiciones parcialmente ionizadas.- Cuando se eleva su temperatura por encima de 100 a 200 grados, sin llegar a su fusión, la conductividad crece rapidamente y si se continúa el calentamiento, se observa en el momento de la fusión, un aumento brusco de la conductividad, la que en algunos casos suele superar a la de la misma sal en solución acuosa, cuando esta solución es posible.

La acción electrolítica producida por el pasaje de la corriente a travéz de ciertos sólidos ha sido puesta en evidencia en el vidrio y en la porcelana, por medio de la clásica experiencia de Warburg.-

Para ello se coloca en el interior de un tubo de ensayo, una amalgama de sodio y se introduce el tubo en mercurio. Conectando la amalgama con el polo positivo de una fuente generadora de energía y el mercurio con el polo negativo, se constata que el sodio pasa del interior del tubo, al mercurio colocado en su exterior.-

El fenómeno se puede obervar a la temperatura de 100º, pero es particularmente nítido entre 200 y 300º.-

Es évidente que en el estado sólido, los iones no pueden desplazarse, bajo la acción de un campo eléctrico, con la misma facilidad que en un medio fluído y el frotamiento de éstos iones representa un desgaste de energía que se manifiesta por la resistencia al pasaje de la corriente.-

El proceso electrolítico realizado en estas condicionee, puede traer aparejadas modificaciones del medio, que pueden ser del orden químico y que hacen que cada caso particular presente características propias de las substancias consideradas, haciendo muchas veces muy grandes las diferencias entre las conductividades observadas en diferentes cuerpos, en función de la temperatura.

La electrolisis de las sales fundidas solo se utiliza en la obtención de los metales que no pueden separarse de una disolución acuosa, como los metales alcalinos, alcalino-terreos y terreos. Desde el punto de vista industrial este procedimiento se aplica unicamente en el tratamiento de metales que funden a bajas temperaturas.-

La práctica de la electrolisis de los cuerpos fundidos es casi exclusivamente empírica, debido a que aún no se conocen con precisión el estado de ionización y el comportamiento electroquímico de las sales fundidas.-

A pesar de haberse demostrado la existendia de iones en las sales fundidas, no se ha determinado todavía en que forma se efectúa su disociación. Tampoco se conoce aún, en que estado se encuentra una sal cuando se le disuelve en otra sal fundida, no pudiéndose siquiera afirmar que se haya obtenido una verdadera solución, como las que se obtienen disolviendo las sales en el agua.-

---

En la separación de los metales por este procedimiento, hay que tener en cuenta en primer lugar, que si su punto de fusión es más elevado que la temperatura del baño electrolítico, el metal precipita en forma esponjosa, cuyas finas patículas se dispersan en el electrolito dificultando la separación del metal.-

Durante el proceso pueden también presentarse inconvenientes debido a la solubilidad de los metales en sus sales fundidas, particularmente cuando el punto de ebullición de estas no es muy elevado.-

Al realizarse la electrolisis puede también dipersarse el metal bajo la forma de nubes en la masa del electrolito, a partir del cátodo, llegando en muchos sitios hasta la superficie del baño, donde se oxida el metal y también hasta el ánodo, encontrando allí a los productos anódigos y reconstituyendo nuevamente la sal.- Es te fenómeno se produce en tanto mayor intensidad cuanto más elevada es la temperatura del baño, de modo que el rendimiento de la operación disminuye al aumentar la temperatura, pudiendo llegarse a que todo el metal formado en el cátodo sea oxidado en el ánodo y a que por lo tanto sea nulo el rendimiento.-

---

CUARTA PARTE

TERMOQUIMICA

Capítulo XVIII.-

El Principio de la Equivalencia y las reacciones químicas.-

En la inmensa mayoría de los casos, las reacciones químicas van acompañadas de un cambio de calor con el medio exterior y por ello, desde largo tiempo, los químicos se han esforzado en hacre un estudio sistemático de estos fenómenos térmicos, con el fin de buscar las relaciones que los ligan con otros caracteres, tales como la constitución.-

El interés de las medidas de los calores de reacción o de formación de los cuerpos compuestos es manifiesta, desde que pueden servir para reconocer e indentificar los sistemas reaccionantes y los compuestos formados, del mismo modo que lo permite el conocimiento de otras propiedades físicas tales como la densidad, la suceptivilidad magnética, el índice de refracción el poder rotativo,etc.-

Uno de los principales objetos de la Termóquimica es la medida de las cantidades de calor desprendidas o absorbidas durante las transformaciones químicas. Pero si la Termoquímica limitara su campo de acción en forma tan estrecha, es indudable que su interés se encontraría considerablemente disminuído.-
En realidad la Termoquímica tiene un fin más elevado y es la determinación de la afinidad química, a la que Berthelot dedicara una buena parte de su actividad científica.-

La afinidad química. La afinidad, esa propiedad misteriosa que poséen las moléculas y bajo cuya influencia se unen para formar los compuestos químicos, no ha sido estudiada sinó muy recientemente, en forma precisa, aún cuando los alquimistas y luego los químicosla hayan invocado al tratar de explicar las diversas reacciones en que un mismo cuerpo puede participar.-
Si el ácido carbónico es desplazado de sus combinaciones sobre el ácido clorhídrico, se dice que éste tiene una mayor afinidad por las bases, que el primero. Pero, ¿ como evaluar cuantitativamente, como medir, el valor de la afinidad de un cuerpo por otro?.-
La solución aproximada, aunque en un gran número de casos, extremadamente próxima a la realidad, ha sido dada por la termoquímica.-
El efecto térmico y el trabajo máximo de una reacción, constituyen dos de sus más importantes características termodinámicas suceptibles de medida cunatitativa. Depués de tentativas infructuosas encaminadas a identificar la afinidad con la velocidad de reacción, creyó Thomson haber encontrado en el calor de reacción la magnitud conveniente para expresar la " fuerza química". Esta opinión fué compartida con Berthelot en 1867 quien enunció su principio, admitido sin discusión durante mucho tiempo, según el cual: los curepos reaccionan entre sí de modo que se desprende a la máxima cantidad de calor posible.-

Indudablemente este principio contiene una gran parte de la verdad, pues reulta aplucable a muchos procesos exotérmicos que se desarrollan de un modo completo. En cambio no es aplicable a las reacciones que conducen a un estado de equilibrio.-

El definir a la afinidad como una magnitud energética constituyó un importante progreso en el estudio de los procesos químicos. Posteriormente en 1863 Van T'Hoff descubrió en el trabajo máximo o energía libre de una reacción, a la magnitud capaz de representar a la afinidad de un modo completo; pues con su signo marca el sentido del proceso, con su tañaño mide la fuerza química, igualada a cero, establece la condición de equilibrio.-

Relaciones entre la Termoquímica y la Termodinámica.-

Supongamos un sistema de cuerpos A_1 , A_2 , A_3 , que en condiciones determinadas se transforma en otro sistema de cuerpos A_1' , A_2' , A_3', ... , de acuerdo con la ecuación química:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + n_3' A_3' + \ldots$$

En la gran mayoría de los casos esta transformación va acompañada de un fenómeno térmico notable, que podrá consistir en un desprendimiento o en una absorción de calor.-

Sin embrago, en general, esta cantidad de calor no está fijada por los estados inicial y final; unicamente la variación de la energía interna de un sistema sometido a una transformación energética, satisface a esta condición de solo depender de aquellos dos estados.-

Como lo hemos indicado anteriormente en todo fenómeno que se produce en la naturaleza, se pueden distinguir las siguientes variaciones de energía: 1º) - Emisión o absorción de calor: 2º)- producción de trabajo exterior; 3º)- variación de la energía interna.-

Consideremos un sistema químico y supongamos, para mayor simplicidad que después de la transformación material que haya experimentado, vuelva a la temperatura inicial.De acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica tendremos:

$$U = A - JQ$$

o sea teniendo en cuenta las convenciones de signos establecidas en el capítulo correspondiente, la disminución de la enrgía interna (U) del sistema es igual al trabajo producido (A) aumentado en la cantidad de calor desprendido(JQ) durante la transformación.-

El calor desprendido en una reacción puede ser medido sin difilcutad introduciendo dentro del agua de un calorímetro, el vaso que contiene la mezcla reaccionante.-

La producción de trabajo, ligada al fenómeno, consiste en casi todos los casos en vencer la presión atmosférica; este trabajo está expresado en litros-atmósféra por la cifra correspondiente a la variación de volúmen evaluada en litros; si se quiere expresar aquel valor en calorías, bastará multiplicarlo por e coeficiente 24.19 el que ha sido deducido en la forma que se detalla a continuación:-

Supongamos un cilindro de un decímetro cuadrado de sección cerrado por un pistón sobre el que actúa la presión atmósferica.-
Si levantamos el pistón en un decímetro, el volumen sobre el cual se ejerce la presión atmosférica habrá aumentado en un litro y el trabajo producido se denomina litro-atmósfera, por analogía con el kilo-atmósfera.-

La presión de una atmósfera es igual a :

1 at= 76x13,5955x980,665 = $1{,}01326 \cdot 10^6$ dinas por cm^2 (barios).-

El volumen de un litro es igual a:

1 lt = 1.000 cc.-

1 litro-atmósfera= $1.000 \times 1{,}01326 \cdot 10^6 = 1{,}01329 \cdot 10^9$ ergos.-

Teniendo en cuentaque :

1 caloría) = $4.186 \cdot 10^7$ ergos.-

$$1 \text{ litro-atmósfera} = \frac{1{,}01329 \cdot 10^9}{4{,}186 \cdot 10^7} = 24.19 \text{ calorías.-}$$

El Principio del estado inicial y del estado final.- El enunciado de este Principio, ha sido establecido en los siguientes términos: La cantidad de calor desprendida o absorbida por un sistema, que pasa de un estado inicial A, a un estado final B, depende exclusivamente de dichos estados A y B , y no de los estados intermedios.- En otros términos, la cantidad de calor puesta en juego en el proceso enérgético considerado, es la misma, sea cual fuere la vía seguida para pasar del estado A al estado B.-

Este Principio, establecido por Berthelot, no es rigurosamente exacto, como lo creía su autor; sin embargo se cumple en los dos casos en que prácticamente se realizan las determinaciones calorimétricas basadas em medidas a presión constante o a

volumen constante.-

Si designamos con Q a la cantidad de calor absorbida por el sistema al pasar de A a B, y A al trabajo producido por el mismo en esas circunstancias, de acuerdo con el Primer Principio de la Termodinámica deberá cumplirse que:

$$U_A - U_B = A - JQ$$

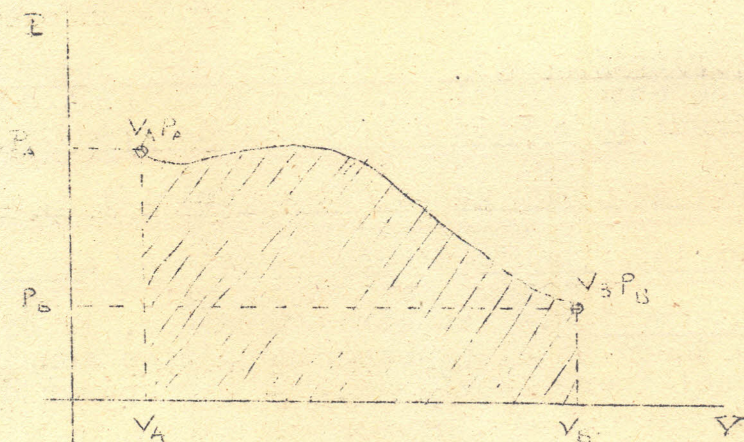
De aquí se deduce que:

$$Q = \frac{A}{J} - \frac{1}{J} \cdot (U_A - U_B)$$

Ahora bien, para que Q no dependa más que de los estados A y B, es necesario que A tambien dependa solamente de los estados inicial y final, lo que no sucede en general. En efecto, en un sistema químico las fuerzas exteriores se reducen generalmente a una presión normal y uniforme P, cuyo trabajo para un incremento dV del volumen, es igual a $- PdV$; para una transformación en que el volumen pase del valor V_A al V_B, el trabajo realizado será igual a:

$$T = - \int_{V_A}^{V_B} PdV$$

cantidad que no solamente depende de los volúmenes y delas presiones iniciales y finales, sino también de los valores intermedios, desde que si representamos en el diagrama P V el cambio experimentado por el sistema en cuestión; el trabajo realizado correspoderá al área comprendida entre la curva y el eje de las V, área que indudablemente dependerá de la forma de la curva.-



Sólo en dos casos particulares se cumple rigurosamente el Principio del Estado Final y del Estado Inicial, y es para las transformaciones a presión contamte que se cumple:

$$T = -P \int_{V_A}^{V_B} dV = P(V_A - V_B)$$

o los cambios a volumen constante en que T es igual a cero.-

El efecto térmico de las reacciones químicas.-

Se denomina " efecto térmico" de unareacción, a la suma de la cantidad de calor desprendida y del trabajo exterior producido, expresados ambos en calorías.- $A/_J - Q$. U difer. exacta.

El efecto térmico corresponde por consiguiente a la variación de energía interna del sistema y se refiere siempre a la transformación de un equivalente gramo de substancias.-

Así por ejemplo, se observa que en la disolución de un átomo-gramo de zinc (65.4 gramos) en ácido sulfúrico diluído y a la temperatura de 20º, hay un desprendimiento de 34200 calorías. Simultaneamente, la misma reacción pone en libertad una molécula-gramo (2gr) de hidrógeno, la que producirá contra la presión atmosférica un cierto trabajo. Ahora bien , como la molécula-gramo de un gas ocupa a la temperatura de 0º un volumen de 22.22lts., le corresponderá a la temperatura absoluta T un volumen igual a:

$$22.22 \frac{T}{273} \text{ litros.-}$$

Por lo tanto el trabajo exterior A realizado por el sistema será igual a:

$$A = 22.22 \frac{T}{273} = 0.0821 \text{ T litros-atmósferas.-}$$

o sea equivalentes a :

$$(L) \quad A = 0.0821 \; T \times 24.19 = 1.985 \; (273+20) = 586 \text{ calorías.}$$

El efecto térmico de la reacción será por consiguiente igual a :

$$34200 + 586 = 34\,786 \text{ calorías.-}$$

En el ejemplo considerado el cambio de volumen del sistema motivado por el descubrimiento gaseoso que acompaña a la reacción, es considerable y sin embargo el trabajo exterior es con respecto al efecto total del orden de magnitud de un término de corrección. En el caso en que las substancias reaccionantes y las que se forman durante la reacción son líquidos o sólidos, la variación de volumen es mucho menor y el valor correspondiente al trabajo exterior es más pequeño que los inevitables errores de observación y por ello debe ser despreciado.-

En la combustión del hidrógeno y del oxígeno con formación de agua líquida, se desprenden 68400 calorías por molécula-gramo de hidrógeno.-

Como en esta reacción desaparecen 1,5 moléculas-gramo de gas por cada mol de agua formada la presión atmósferica realizará según la fórmula (1) un trabajo igual a:

1.5 x 586 = 880 calorías.-

Por lo tanto el efecto térmico de la reacción será igual a:

68400 - 880 = 67520 calorías.-

Ley de Hess.- Si se somete a un sistema a una serie de transformaciones químicas que lo conduzcan finalmente a su estado inicial, el efecto térmico de esta serie de transformaciónes debe ser en conjunto nulo, pues de otro modo se produciría un aumento o una disminución de energía , lo que sería contrario al primer principio de la termó química.-

De aquí se deduce la proposición establecida por Hess, según la cual : El efecto térmico total de una serie de reacciones químicas es el mismo, sea cual fuere el orden en que se produzcan, a condición de que sean los mismos cátodos inicial y final.-

Es curioso que esta proposición que no solo es verdadera para los sistemas químicos, simó que es absolutamente general, ha sido expresada antes del principio de conservación de la energía, como la ley de las sumas de calor constantes, basadas solidamente en la experiencia.-

Si por ejemplo, se parte del amoníaco y del ácido clorhídrico, ambos al estado gaseoso y de agua líquida, para obtener una solución de cloruro de amonio, el calor total de reacción es el mismo, tanto si se empieza por disolver los gases en agua y se neutralizan las disoluciones como si se convinan los gases secos para formar cloruro de amonio y luego se disuelve este en el agua.-

Las siguientes ecuaciones comprueban, dentro de los errores experimentales, la exactitud de esta afirmación.-

Primera serie de reacciones:



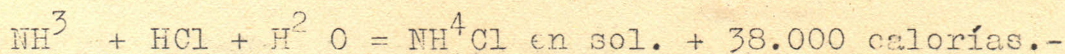
$NH^3 + H^2 O = NH^3$ en solución + 8400 calorías



$HCl + H^2 O = HCl$ " " + 17.300 "

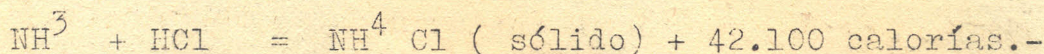


NH^3 (sol) + HCl (sol) = NH^4 Cl en sol. + 12.300 calorías

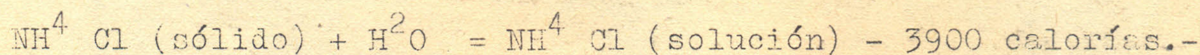


$NH^3 + HCl + H^2O = NH^4Cl$ en sol. + 38.000 calorías.-

Segunda serie de reacciones:



$NH^3 + HCl = NH^4Cl$ (sólido) + 42.100 calorías.-



NH^4Cl (sólido) + H^2O = NH^4Cl (solución) - 3900 calorías.-



$NH^3 + HCl + H^2O = NH^4Cl$ (solución) + 38.200 calorías.-

Vemos pues que la suma de los efectos térmicos, es decir la diferencia entre las energías correspondientes a los estados inicial y final, es independiente del camino seguido.-

El principio de la constancia de la suma de los efectos térmicos es de una importancia excepcional para la termoquímica y sus aplicaciones son numerosas como veremos más adelante.-

Calor de disolución.-

Se designa bajo el nombre de calor de disolución, a la cantidad de calor desprendida por disolución de una molécula gramo de una substancia en una gran cantidad de disolvente.-

Todos los gases estudiados hasta el presente, se disuelven con desprendimiento de calor; en los líquidos subsiste también esta regla general; mientras que la disolución de los sólidos, se efectúa a menudo con absorción de calor. Así por ejemplo, la disolución de una mol de cloruro de amonio en 10 moles de agua absorbe 3620 calorías. El calor de disolución del cloruro de amonio será por consiguiente, en estas condiciones, igual a - 3620 calorías.-

Calor de formación.-

El calor de formación de una combinación químiva es la cantidad de energía desprendida en la formación de ésta combinación a expensas de los elementos constituyentes.-

De acuerdo con la ley de Hess, el efecto térmico de una reacción es igual a la suma de los calores de formación de las substancias que se producen durante el proceso, disminuída de la suma de los calores de deformación de las substancias que desaparecen.-

Cálculo de los calores de reacción inaccesibles a la medida directa.-

Entre la multitud de las reacciones químicas, pocas son las que se prestan a la medida directa del calor desprendido; sin embargo, la aplicación de la ley de Hess, permite deducirlo indirectamente.-

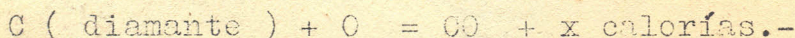
Así por ejemplo, en la actualidad nos es posible determinar directamente el calor de formación del óxido de carbono, porque no se pueden realizar condiciones calorimétricas en que se evite la formación simultánea de anhidrido carbónico.- Sin embargo, se pueden medir directamente los calores de trasformación del carbono y del óxido de carbono en el anhidrido carbónico; lo que permite establecer las siguientes ecuaciones:

1a.) Transformación :



$$C \text{ (diamante) } + O^2 = CO^2 + 94300 \text{ calorías.-}$$

2a.) Transformación :



$$C \text{ (diamante) } + O = CO + x \text{ calorías.-}$$



$$CO + O = CO^2 + 68200 \text{ calorías.-}$$

Dado que los estados inicial y final de ambas transformaciones son idénticos, las cantidades de calor desprendidas deberán ser iguales y por consiguiente:

$$94300 = x + 68200$$

De donde se deduce que el calor de formación del óxido de carbono es igual a 26100 calorías.-

---

Capítulo XIX.-

Medidas calorimétricas directas.-

Generalidades sobre las medidas calorimétricas.- Los aparatos utilizados para la medida directa de los calores de reacción, de los calores correspondientes a diversos cambios de estado, y de los calores específicos, están basados todos en los mismos principios, se denominan calorímetros y se clasifican en dos grandes grupos: calorímetros a temperatura constante,(llamados también isotérmicos) y calorímetros a calentamiento, los que a su vez pueden subdividirse en calorímetros comunes y calorímetros adiabáticos.-

En los calorímetros isotérmicos, la temperatura del aparato se mantiene rigurosamente constante durante toda la experiencia calorimétrica; como tipo de esta clase de calorímetro, detallaremos más adelante el calorímetro de Bunsen, en el que se emplea el hielo fundente como substancia calorimétrica.-

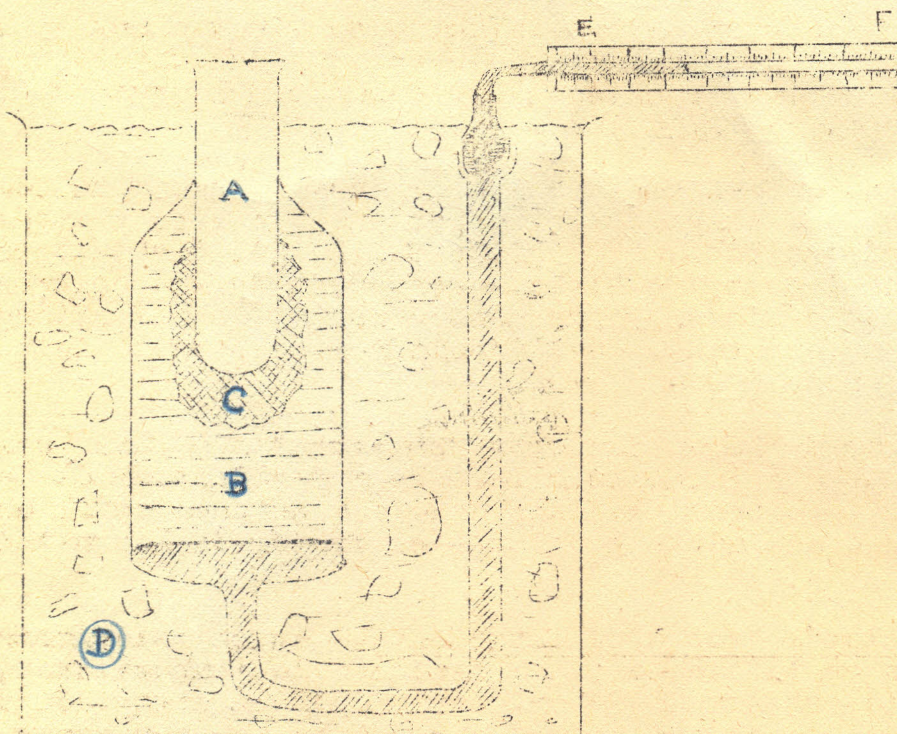
Los calorímetros isotérmicos son muy apropiados para la medida de los calores de reacción, los que se encuentran perfectamente definidos, por mantenerse invariable la temperatura del calorímetro durante toda la experiencia.-

No sucede lo mismo con los calorímetros a calentamiento, en que la temperatura del calorímetro varía desde el principio hasta el fin de la medida. Sin embargo, como esta variación solo es de algunos grados, su influencia es por lo general despreciable sobre el calor de reacción, adoptándose como temperatura correspondiente a éste, a la medida entre las temperaturas inicial y final.-

Calorímetro de Bunsen.-

Según hemos dicho , este calorímetro es a temperatura constante, y el calor suministardo por el sistema (positivo o negativo), no se emplea en aumentar la temperatura de la substancia calorimétrica, sino en hacer pasar del estado sólido al estado líquido (a su temperatura de fusión), a una cierta cantidad de dicha substancia, utilizándose a tal efecto el agua.-

El calorímetro de Bunsen, indicado esquematicamente en la figura siguiente, está formado por el tubo de reacción A , soldada al interior de una cámara cilíndrica B llena de agua. Esta cámara tiene en su parte inferior un ramal de vidrio lleno de mercurio, cuya extremidad capilar EF dispuesta horizontalmente,se encuentra calibrada.-



Al efectuar una experiencia, se coloca en el tubo de reacción A , una mezcla refrigerante, que provoca la formación en las pared exterior de la misma, de una capa de hielo C ; cuando se considera que el espesor de ésta es suficiente, se vierte la mezcla refrigerante y se coloca el aparato en el recipiente D que contiene hielo fundente.-

El calorímetro está pronto para utilizarse, cuando se detiene el desplazamiento del mercurio en el tubo capilar.-

El aparato funciona como un dilatómetro a temperatura constante, determinándose la cantidad de calor puesta en juego en el proceso considerado, en función de los cambios de volumen resultantes de las transformaciones de hielo en agua o viceversa, producidas en la cámara B .-

La cantidad de calor Q recibida por el aparato, está dada por la expresión :

$$Q = M\lambda$$

en que M es la cantidad de hielo liquidificada y λ su calor de fusión; siendo la disminución de volumen acusada por la columna mercurial, rigurosamente proporcional a Q . De modo que conociendo la constante del aparato, es decir, la cantidad de calor que corresponde a una división de la escala garduada E F , es posible determinar mediante una simple

lectura, la cantidad de calor Q.-

La verificación del calorímetro se efectúa muy facilmente, introduciendo en el tubo de reacción, una substancia de masa y calor específico conocidos, por ejemplo, el agua, a unatemperatura determinada superior a 0º.-

Si se coloca en el tubo A 8 gramos de agua a la temperatura de 10 grados, al pasar la temperatura de 0º, el agua cederá 80 calorías a la capa de hielo C , lo que traerá aparejada la fusión de 1 gramo de hielo, acompañada de una contracción de 83 milímetros cúbicos, y por consiguiente, de una retorgradación dela columna mercurial, cuya importancia dependerá dela sección del tubo capilar E F.-

El calorímetro de Bunsen se utiliza tanto para la medida de calores específicos, como para la determinación de calores de reacción: habiendo sido empleado por Bengade en el estudio de los calores específicos y calores de fusión de los metales alcalinos.-

Los calorímetros a calemtamiento.- Estos calorímetros estan basados en la elevación o descenso de temperatura que experimenta la substancia calorimétrica por la absorción de la cantidad de calor desprendida en la reacción, o aportada por el cuerpo, del que se desea medir el calor latente (cambio de estado) o el calor específico.-

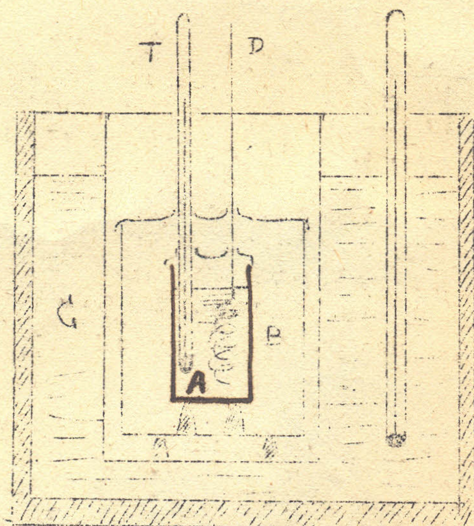
Siendo Q la cantidad de calor de referencia, M y C , la masa y el calor específico de la substancia calorimétrica, y Δt la variación de temperatura esperimentada por ésta (que no deberá sobrepasar de 2 a 3 grados, con el fin de disminuir las correcciones a que nos referimos más adelante), deberá cumplirse que:

$$Q = CM \Delta t$$

Como substancia calorimétrica se emplea preferentemente el agua, en vista de las razones que la han hecho adoptar como patrón para la medida de las cantidades de calor, este cuerpo es fácil de conseguir puro y su calor específico es igual a 1, y cuando se opera a 15º varía tan debilmente que puede considerarse constante en transcurso de la experiencia.-

El aparato más utilizado en esta clase de medidas calorimétricas, es el calorímetro de Berthelot, ilustardo esquemáticamente en la siguiente figura.-

Este calorímetro está constituído por una cámara calorimétrica A formada por un recipiente deplatino, de latón o de vidrio de paredes muy delgadas, pulidas exteriormente para atenuar las pérdidas de calor por radiación; con ests mismo objeto, la cámara calorimétrica se encuentra colocada dentro de un recinto de



paredes reflectoras $\underline{B}$.-

Este conjunto se encuentra a su vez dentro de un vaso a dobles paredes $\underline{C}$, con agua a temperatura cte y protegido contra los cambios de calor con el exterior, por medio de un recubrimiento de fieltro.-

Cuando se estudian substancias tales como el cloro, el bromo y el agua regia, que atacan los metales, la cámara calorimétrica a usarse debe ser de vidrio, en ligar de metal.- El calor específico del vidrio, igual a 0,195, es seis veces mayor que el del platino, lo que trae sus dificultades; por otra parte esta substancia transparente es más sensible que los metales a las pérdidas de calor por radiación. Sin embargo este último inconveniente puede ser eliminado empleando vasos plateados.-

Dentro de la cámara calorimétrica se colocan el termómetro $\underline{T}$ destinado a medir la temperatura del calorímetro y el agitador $\underline{D}$, cuyo fin es uniformar esta última.-

Desde el punto de vista térmico, la cámara calorimétrica, el termómetro y el agitador se comportan como una cierta masa de agua y por ello, al realizar los cálculos correspondientes a las medidas efectuadas, es necesario determinar el <u>equivalente en agua</u> del calorímetro y sus accesorios, que corresponde a la suma de sus capacidades caloríficas.-

Sea $\underline{M}$ la masa de agua contenida en el calorímetro, y t_o su temperatura inicial, así como la de la cámara calorimétrica y sus accesorios. Para determinar el equivalente en agua $\underline{A}$ se agrega una masa $\underline{m}$ de agua a la temperatura t_1 (mayor que t_o). Si la temperatura final de la mezcla es igual a $\underline{t}$, de acuerdo con el Principio de la Equivalencia deberá cumplirse que:

$$m (t_1 - t) = (M + A) (t - t_o)$$

ecuación en la cual la única incógnita es A.-

El obús calorimétrico.- Cuando las reacciones a estudiar desde el punto de vista calorimétrico, se desarrollan a presiones superiores a la atmosférica, se introduce dentro de la cámara calorimétrica un obús resistente dentro del cual se coloca el sistema en estudio, llenando con agua el espacio comprendido entre el obús y la cámara, en el que se coloca además un termómetro y un agitador de forma conveniente.-
En este caso el equivalente en agua del aparato se obtiene quemando en presencia de un exceso de oxígeno 1 gramo de una substancia combustible de poder calorífico conocido tal como la ñaftalina.-

Las correcciones a efectuar en las medidas calorimétricas.- En todos los calorímetros, a pesar de las precauciones tomadas para realizar las medidas, el aislamiento térmico no es nunca perfecto, produciéndose pérdidas de calor por radiación, por conductibilidad, por convención y por evaporación, cuando la substancia caolrimétrica es un líquido.-

Como a priori, las pérdidas de calor que se producirían por estos conceptos, no obedecerían a las mismas leyes, se han presentado dificultades serias para establecer teóricamente las correcciones a introducir en los cálculos calorimétricos; habiéndose establecido diversas fórmulas empíricas, mediante las cuales es posible reducir notablemente los errores experimentales.-

Los calorímetros adiabáticos.-Debido a las impresiones que se encuentran en la evaluación de las correcciones calorimétricas, se han realizado numerosas tentativas con el fin de reducir en lo posible la importancia de las mismas, que en algunos casos harían ilusoria ciertas medidas calorimétricas, como por ejemplo, la de los calores de reacción de las reacciones lentas.-

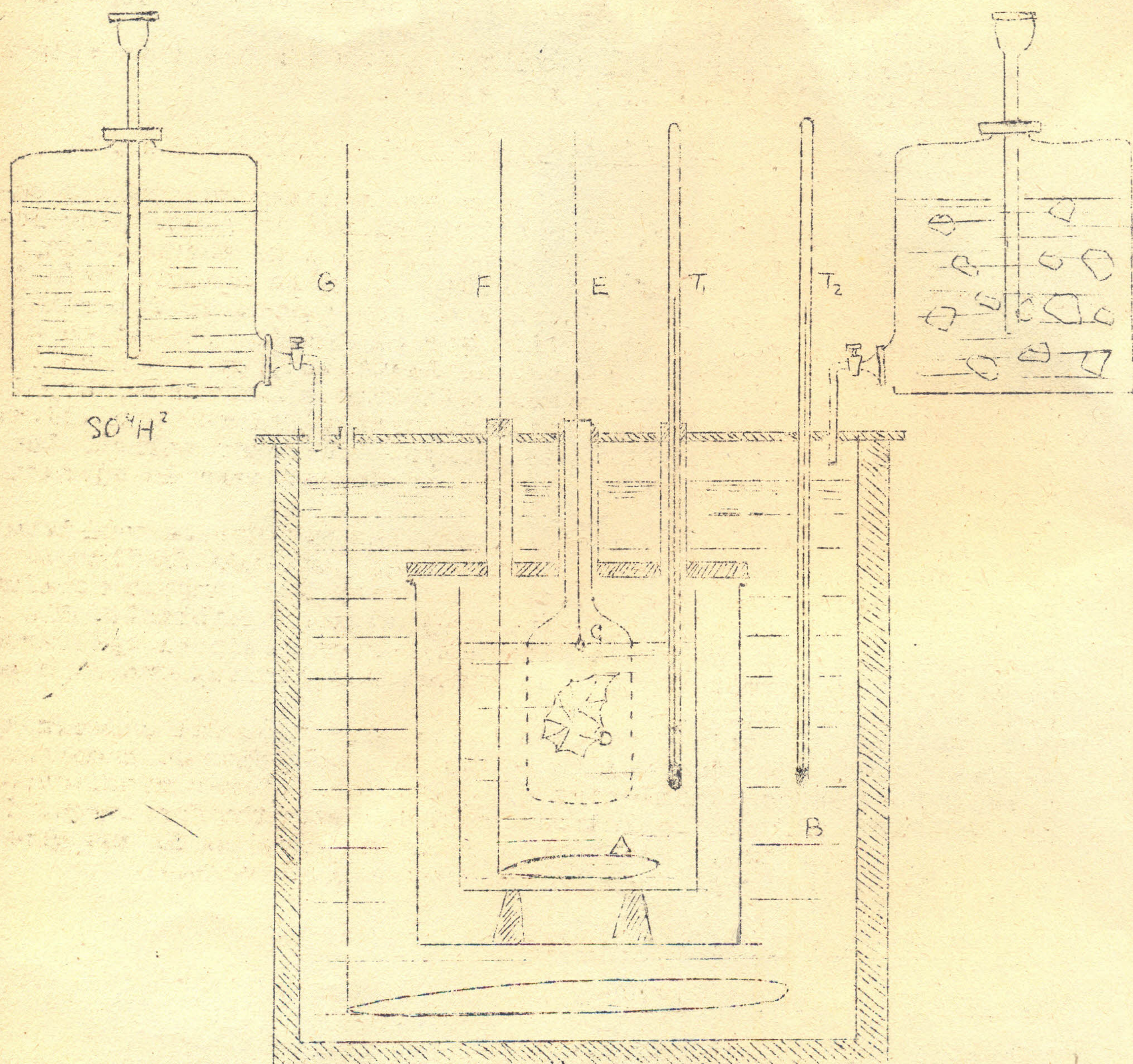
Se trató al principio de anular los cambios de calor entre la cámara calorimétrica y el medio exterior, empleando recintos atérmanos, utilizando con tal fin vasos de Dewar, lo que solo desempeñañ aquel rol de una manera imperfecta.-

En 1905, Richards aplicó por primera vez el método de calorimetría adiabática, cuyo principio es el siguiente; cambiar artificialmente la temperatura del medio exterior al sistema reaccionante, de modo que la varaición de temperatura corresponda a la experimentada por el sistema en el mismo tiempo.-
Como en ests caso la temperatura del calorímetro cambia constantemente durante la transformación, si se designa por Q a la cantidad de calor puesta en juego en la misma, deberá cumplirse que:

$$Q = CM \Delta t$$

siendo M y C , la masa y el calor específico de la substancia calorimétrica.-

La siguiente figura ilustra el calorímetro adiabático ideado por Barry y perfeccionado por Richards, el que se utiliza para la medida de los calores de reacción de las reacciomes lentas, tales como la inversión de la sacarosa.-



La cámara calorimétrica A está formada por dos recipientes de cobre, de igual espesor, pulidos y dorados, los que se introducen dentro del baño B conteniendo una solución alcalina diluída, cuya temperatura puede modificarse gradualmente, sea por la adición de algunas gotas de ácido sulfúrico o de agua helada.-

Los termómetros T_1 y T_2 idénticos, graduados al centésimo de grado, permiten conocer en todo momento las temperaturas del líquido calorimétrico y del agua.-

El dispositivo C contenido dentro de la cámara calorimétrica es apropiado para la medida del calor de reacción de la inversión de la sacarosa, colocándose la substancia sólida en la ampolla D de vidrio muy delgado, la que en el momento oportuno se rompe mediante la varilla E .-

Los agitadores F y G , permiten uniformar las temperaturas de la cámara calorimétrica y del baño.-

Comparación de los diversos métodos calorimétricos.-

El método adiabático permite reducir notablemente las correcciones calorimétricas, es particularmente indicado para medidas en que se producen grandes variaciones de temperatura, siendo además el único método posible para la calorimetría de reacciones de larga duración. Por el contrario, la determinación de los calores de combustión por el método adiabático exige mucho más cuidado, que el método de Berthelot; pues siendo la construcción de los calorímetros adiabáticos mucho más complicada que la del aparato de Berthelot, las manipulaciones a realizar en cada medida exigen mucho más tiempo.- Por este motivo, los calorímetros adiabáticos no son recomendables para la ejecución de ensayos en serie.-

En los calorímetros isotérmicos, las medidas se realizan a una temperatura prácticamente constante, pudiendo facilmente corregirse y reducirse por medios accesorios los cambios accidentales de calor entre el aclorímetro y el medio ambiente. Sin embargo, este método presenta dificultades serias para aplicarse al estudio calorimétrico de las reacciones lentas, entera o parcialmente exotérmicas.-

Los calorímetros a calentamiento, del tipo del calorímetro de Berthelot, han sido objeto en los últimos años de numerosos y prolijos perfeccionamientos que permiten obtener resultados muy exactos mediante la introducción de determinadas correcciones; por tal motivo, este método calorimétrico es de uso general, salvo las excepciones anteriormente indicadas.-

Referencias bibliográficas.-

F. Bourion.- Thermochimie-

M.Berthelot.- Thermochimie.-

Capítulo XX.-

Reacciones térmicas de los electrolitos.-

La hipótesis de la disociación electrolítica ha proyectado nuevas luces sobre la significación de los efectos térmicos de las reacciones que se desarrollan en las soluciones y ciertas reglas deducidas empiricamente, se aplican en forma sencilla como deducimos de aquella teoría.-

Como consecuencia de un gran número de observaciones Andrews estableció la siguiente ley que rige los fenómenos térmicos que se producen en las reacciones en que intervienen soluciones salinas neutras:

1º). Cuando una base desplaza a otra de una combinación el desprendimiento de calor es independiente de la naturaleza del ácido.-

2º). Cuando un ácido desplaza a otro de una combinación, el desprendimiento de calor es independiente dela naturaleza de la base.-

Así por ejemplo, si se considera el desplazamiento de la base B por la base B', al obtenerse de la combinación AB la combinación AB' :



$$AB + B'OH = AB' + BOH$$

el desprendimiento de calor es independiente de la naturaleza del radical ácido A.-

Del mismo modo, cuando el radical ácido A' desaloja al radical A, de su combinación AB, para dar la sal A'B :



$$AB + A'H = A'B + AH$$

el desprendimiento de calor es independiente de la base B.-

Esta ley se aplica tanto a las sales oxigenadas, sulfatos, nitratos,etc., como a las sales binarias; cloruros, bromuros, etc.; verificándose con tanto mayor exactitud, cuanto más diluídas son las soluciones reaccionantes.-

Ley de la termoneutralidad.-

De la ley de Andrews se deduce una importante consecuencia y es la de que la mezcla de dossales disueltas, en proporciones cualesquiera, no da lugar ni a una absorción n i a una desprendimiento de calor (si no hay precipitación).-

En efecto, supongamos que mezclemos m moléculas disueltas de la sal AB, con n moléculas igualmente disueltas de la sal A'B'.-

Si hay intercambio parcial de los radicales antagonistas, se formarán r moléculas de las combinación AB' y necesariamnete un número igual r', de moléculas de la combinación A'B.-

Por consiguiente, después de la mezcla, tendremos en la solución:

(m - r) moléculas de AB

(n - r) moléculas de A'B'

r moléculas de AB'

r moléculas de A'B

La formación de r moléculas de AB', proviene de la sustitución de r B por B' en r moléculas de AB.-

Del mismo modo la formación de r moléculas de A'B', puede ser considerada como debido a la sustitución de r B' por r B en r moléculas de A'B'.-

Ahora bien, el efecto térmico correspondiente a la última reacción es igual y de signo contrario al correspondiente a la sustitución de r B' al formarse las r moléculas de AB' y como de acuerdo con la ley de Andrews el calor de sustitución de r B' por r B es independiente del radical A o A' al que B se encuentra ligado, se deduce que es nulo el fenómeno térmico que acompaña a la mezcla de las sales disueltas.-

Esta particularidad se denomina termoneutralidad y la proposición establecida al iniciar el parágrafo, es conocida por la ley de neutralidad salina.-

Fenómenos de neutralización.-

La ley de la termoneutralidad no se cumple cuando la mezcla de dos soluciones trae como consecuencia la unión de los iones para formar una molécula neutra.-

Tal caso se presenta en el fenómeno de neutralización que se produce al mezclar un ácido fuerte con una base fuerte. Los iones (H) provenientes de la disociación electrolítica del ácido y los iones (OH) producidos por disociación de la base, se unirán para formar moléculas de agua:

$$(H) + (OH) = H^2 O$$

mientras que los iones positivos dela base y negativo del ácido, permanecerán en libertad.-



Cuando el ácido y la base se encuentran disociados así por completo en sus soluciones, al realizar su mezcla, lareacción precedente es la única que se produce.-

De aquí surge una proposición importante:
la neutralización de una base fuerte por unácido fmerte debe producir siempre el mismo efecto térmico.-

Por consiguiente, si se mezcaln una base fuerte cualquier y un ácido fuerte cualquiera, debe producirse siempre el mismo desprendimeinto de calor.-

Si el ácido y la base no se encuentran completamente disociados en sus soluciones, se producirá simultaneamente con la termonación de los iones (H) y (OH), la descomposición iónica de las moléculas no disociadas, la que acarreará un efecto térmico que modificará el valor correspondiente al calor de neutralización.-

---

El calor de neutralización de un equivalente de un ácido fuerte por la potasa o la soda, es igual a 13700 calorías y esta cifra en realidad expresa, el efecto térmico debido a la reacción:



$$(H)^{+} + (OH)^{-} = H^{2}O + 13700 \text{ calorías.-}$$

Si se neutraliza el amoníaco, base muy poco disociada, por un ácido fuerte, se obtiene un desprendimiento de 12300 calorías. Por lo tanto, el calor necesario para la disociación de las moléculas no disociadas será igual a:

13700 - 12300 = 1400 calorías.-

Consideremos Ahora la neutralización de un ácido débil por una base fuerte.-
Si suponemos que el ácido A y H tenga un coeficiente de disociación electrolítica igual a α, la solución de una molécula gramo del ácido constituída por :

$(1 - \alpha)$ gr de moléculas no disociadas.-

α gr de aniones $(A)^{-}$

α gr.de cationes (H)

Al mezclar la solución ácida con una solución alcalina que contenga una molécula gramo de una base fuerte, los iones $(OH)^{-}$ contenidos en esta solución reaccionarán con los iones $(H)^{+}$ de la solución ácida, con lo cual se romperá el equilibrio de la disociación de ésta.-

---

Simultaneamente con la desaparición de los iones $(H)^+$ de la solución ácida, se producirá la disociación de las moléculas no disociadas y los iones $(H)^+$ provenientes de esta disociación se combinarán a su vez con los iones $(OH)^-$ de la solución alcalina para formar agua.-

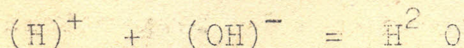
De modo que el proceso de neutralización de un ácido débil por una base fuerte (o viceversa), está formado por el conjunto de las reacciones sucesivas siguientes:

1º- Disociación de las moléculas del ácido:



$$(1-\alpha)\ AH = (1-\alpha)\ A^- + (1-\alpha)\ H^+$$

2º-Reacción entre iones:



$$(H)^+ + (OH)^- = H_2O$$

Si desigamamos por q el calor de disociación electrolítica del ácido A H, la cantidad de calor desprendida en la primera reacción será igual a :

$$(1-\alpha)\ q \text{ calorías.-}$$

Por otra parte hemos visto que el efecto térmico de la segunda reacción es igual a 13700 calorías:-



$$(H)^+ + (OH)^- = H_2O + 13700 \text{ calorías.-}$$

De modo que el calor Q desprendido en el proceso de neutralización considerado será igual a:

$$Q = 13700 \text{ calorías} + (1-\alpha)\ q \text{ calorías.-}$$

Es decir que el calor de neutralización de un ácido débil por una base fuerte es diferente de 13700 calorías, valor que caracteriza la neutralización de los ácidos fuertes por las bases fuertes.-

En la disociación de ácidos débiles en losque el valor de α es muy inferior a la unidad, la ecuación anterior adquiere la forma:

$$Q = 13700 \text{ calorías} + q$$

En su aplicación pueden presentarse tres casos según sea:

$$q = 0$$

Si q es igual a 0, se tendrá:

$$Q = 13700 \text{ calorías.}$$

y por consiguiente el calor de neutralización de un ácido débil es igual al calor de neutralización de un ácido fuerte, cuando el valor de disociación es nulo.-

De donde se deduce, que la condición necesaria para que un ácido sea fuerte, de que su valor de neutralización por una base fuerte monovalente sea igual, a 13700 calorías (al estado disuleto, no es suficiente puesto que un ácido débil puede tener el mismo calor de neutralización si su calor de disociación iónica es nulo.-

Si q es menor que cero, se tendrá:

Q < 13700 calorías.-

Tal es el caso del ácido acético a la temperatura ordinaria cuyo calor de disociación iónica es negativo:

q = - 300 calorías.-

y por lo tanto:

Q = 13700 + (- 300) = 13400 calorías.-

Lo mismo sucede con numerosos ácidos orgánicos de función simple de la serie grasa.-

---

Finalmente, si q es mayor que cero:

Q > 13700 calorías.-

Esto sucede con el ácido fosfórico (primera función ácida) y con el ácido dicloroacético, para los que se tiene:

Q = 13400 + 1130 = 14830 calorías.-

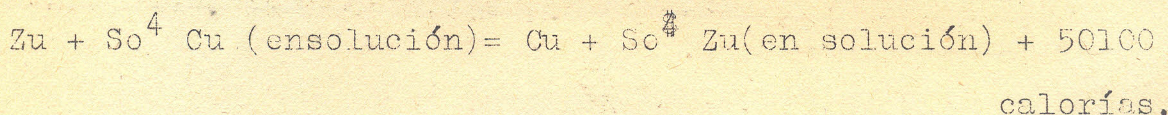
Las consideraciones que preceden nos apartan indudablemente del punto de vista de Berthelot, quién medía las fuerzas de un ácido por el calor desprendido en su neutralización por una base, considerando que el ácido era tanto más fuerte cuanto el calor de neutralización era mayor.-

Acabamos precisamente de ver, que ácidos como el dicloroacético que desde el punto de vista iónico no son ácidos fuertes pueden dar lugar durante su neutralización, a un desprendimiento de calor superior al calor de neutralización de los ácidos fuertes.-

La equivalencia electroquímica.- Estudiando los fenómenos termoquímicos que tienen lugar en el elemento galvánico, Hel-

mholtz y Thomson establecieron que el calor desprendido por la reacción química originada por el pasaje de la corriente, era en las pilas reversibles, equivalente a la fuerza electromotriz.

Esta idea, que implicaba la hipótesis de que laenergía química fuera enteramente transformada en energía eléctrica, ha sido verificada en algunos casos tales como el de la pila Daniell, cuyo funcionamiento corresponde a la siguiente ecuación química:



Zu + So^4 Cu (ensolución) = Cu + So^4 Zu(en solución) + 50100 calorías.

Esta reacción comprende la disolución de un átomo gramo de zinc (2equivalentes-gramo) y el depósito de un átomo gramo de cobre (2 equivalentes-gramo), proceso que corresponde al pasaje de 2 faradays a través de la pila.-

Si la fuerza electromotriz de la pila es igual a E voltios, el trabajo eléctrico T realizado por la pila en aquellas condiciones será igual a:

$$T = 2 \times F \times E = 2 \times 96500 \times E \text{ julios.}$$

Por otra parte, la energía química E transportada en la pila Daniell1 es igual a.

$$P = 50110 \times 4,184 \text{ julios}$$

Como consecuencia de la equivalencia entre la energía química y la energía eléctrica , siendo el calor Q desprendido durante aquel proceso igual a 50110 calorías, setendrá:

$$2 \times 96500 \times E = 50100 \times 4,184$$

De donde:

$$E = \frac{4,184 \times 50100}{2 \times 96500} = \frac{4,184 \times Q}{nF} = 1.09 \text{ voltios}$$

valor que coincide con al fuerza electromotriz de la pila Daniell.-

Numerosos ejemplos han permitido verificar el principio de Thomson; sin embargo, las investigaciones de Braun y los estudios termódinámicos de Gibbs y Helmholtz, han demostrado que dicho Principio solo es aplicable cuando la pila no cede calor al medio ambiente.-

La relación exacta, entre el calor desprendido por la reacción química y la energía eléctrica producida por un elemento reversible, sería, de cauerdo con la ecuación de Gibbs-Helmohltz igual a:

$$E = -\frac{4,184\ Qv}{nF} + T\ \frac{dE}{dT}$$

siendo E, la fuerza electromotriz de la pila, $\frac{dE}{dT}$ su coeficiente de temperatura, nF el número de faradays que atraviesan la pila durante el transporte de un catión gramo y Qv el valor absorbido (en calorías) a volumene constante, en lareacción química correspondientes.-

Esta ecuación indica que si el coeficiente de temperatura de la pila es positivo, la energía eléctrica producida será superior a la energía química gastada, con lo que en esas condiciones se habrá tomado del medio ambiente, una cantidad de calor equivalente a:

$$n\ F\ T\ \frac{dE}{dT}$$

Por otra parte, si $\frac{dE}{dT}$ es negativo, una cantidad de calor equivalente a $n\ F\ T\ \frac{dE}{dT}$ se habrá irradiado hacia el exterior, manteniéndose la temperatura de la pila constante.-

Si el coeficiente de temperatura de la pila es nulo, las energías química y eléctrica serán idénticamente iguales, y es unicamente en este caso límite que es válido el Principio de Thomson.-

---

Referencias Bibliofráficas.-

F.Bourion - Thermochimie -

Nernst - Chimie Génerale -

J. Eggert - Tratado de química Física.-

S.Glasstone - Electrochimie des Solutions.-

QUINTA PARTE

FOTOQUIMICA

Capítulo XXI

Las teorías clásicas sobre la naturaleza de la luz.-

Las teorías clásicas sobre la luz.- Las ideas referentes a la naturaleza de la luz, se han dirigido durante mucho tiempo según dos concepciones: la de las ondulaciones y la de la emisión corpuscular. Según la primera, que remonta a Huyghens, la luz estaría constituída por ondas que se propagarían a través del éter; mientras que de acuerdo con la segunda, debida a Newton, la luz estaría formada por corpúsculos muy pequeños proyectados por los cuerpos luminosos.-

Esta última teoría, que explicaba muy simplemente la propagación rectilínea de la luz en un medio homogéneo alcanzó un gran auge en los comienzos del siglo pasado, época en que los trabajos realizados por Young y Fresnel sobre los fenómenos de interferencias, muy difíciles de explicar por la teoría de la emisión, pusieron nuevamente en favor a las ideas de Huyghens, quedando la concepción de Newton completamente abandonada hasta nuestros días en que la noción de corpúsculo luminoso ha vuelto a ser introducido dentro del campo de la Ciencia por la Teoría de los Quanta debida a Planck.-

La teoría ondulatoria de la luz.- Hughens y Fresnel admiten que la luz consistía en el movimiento ondulatorio de un flúido hipotético, el éter que llevaría todo el espacio.-

Esta concepción mecánica de las ondas luminosas, encontró, como veremos enseguida, una importante difilcultad. Es posible concebir dos tipos de ondas; las ondas longitudinales, tales como las que constituyen el sonido, en las que el movimiento de oscilación se efectúa paralelamente a la dirección de propogación, y las ondas transversales, de las que son una imagen, las ondas concéntricas que es posible provocar en la superficie tranquila de un mapa de agua, y en las que las oscilaciones son normales a la dirección de propogacióm.-

Como en el interior de un fluído, líquido o gaseoso, sólo se producen ondas longitudinales, Hughens imaginó que sudedía exactamente lo mismo con el éter, idea que debió ser abandonada al descubrisse la polarización de la luz, fenómeno que unicamente podría explicarse admitiendo la existencia de ondas transversales, lo que implicaba atribuir al éter propiedades incompatibles con su naturalez fluídica.-

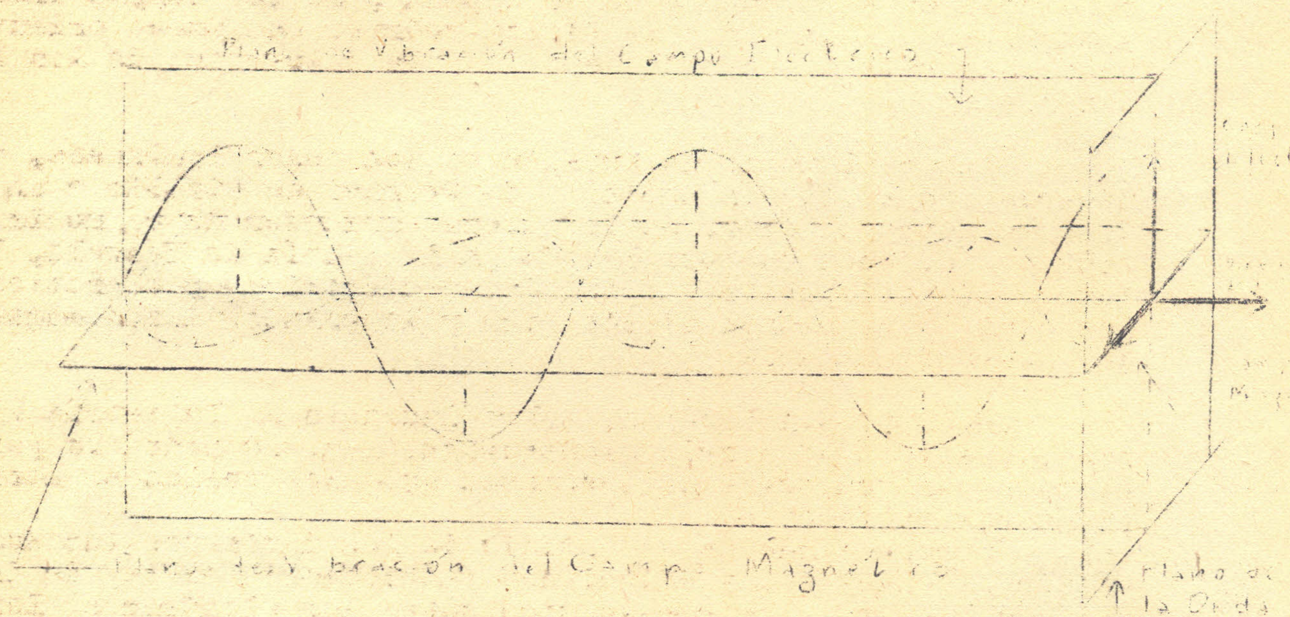
La teoría electromagnética.- De acuerdo con lateoría de la elasticidad, las ondulaciones transversales sólo pueden propogarse en un medio sólido, no, siendo posible su propagación en un líquido o en un gas desprovisto de resistencia al esfuerzo cortante . Para que pudiera producirse la propogación de

ondulaciones de este tipo en el fenómeno luminoso, sería necesario que el étertuviera una dureza incomparablemente superior a la del acero; y por otra parte ciertas experiencias demuestran que las ondas longitudinales no se propagan en el éter, lo que resultaba incomprensible desde el punto de vista de Hughens y de Fresnel.-

En 1869, Maxwell logró salvar las dificultades presentadas por la concepción mecánica de las ondas de Fresnel, al establecer su teoría electromagnética de la luz.- De acuerdo con esta teoría, el rayo luminoso estarpia constituído por un par de ondulaciones, una eléctrica y otra magnética, ligadas indisolublemente una a otra, las cuales tienen el mismo período y se propogan con la misma velocidad.-

La primera ondulación estaría representada por un campo eléctrico cuya intensidad varía periódicamente en el tiempo y en el espacio, y la segunda, por un campo magnético que experimentan variaciones análogas. Los dos campos eléctrico y magnético serían de acuerdo con la teoría, constantemente normales entre sí y perpendiculares a la dirección común de propodación; es decir las ondas electromañeticas así ideadas, serían ondas transversale, tal como deberían serlo las ondas luminosas .

En la figura siguiente, se ha representado en forma esquemática la propogación de una onda electromagnética, de acuerdo con la teoría de Maxwell.-



El campo eléctrico y el campo magnético, siempre en concordancia de fase, formarían con el plano de la onda , un triedro rectángulo.-

Es sabido que la cantidad de electrividad, puede medirse de dos maneras diferentes: de acuerdo con la cantidad

de electricidad transportada en la unidad de tiempo, o bien de acuerdo con la intensidad del campo magnético por ella creado en el espacio inmediato. A estos dosmétodos de medida, corresponden dos sistemas de unidades eléctricas: las unidades electrostáticas y las unidades electromagnéticas; en estos dos sistemas, la unidad de cantidad de electricidad toma valores diferentes, su relación no es un número puro, como el que existe por ejemplo entre dos unidades de tiempo (el minuto y el segundo), sino que su cociente representa una velocidad, que de acuerdo con los cálculos de Maxwell debe ser igual a la velocidad de propogación de las ondas electromagnéticas en el vacío. Con anterioridad, Weber en 1856 había encontrado que la relación entre las dos unidades de cantidad de elecctricidad coincidía con la velocidad de la luz ($3x10^{10}$ cm seg^{-1}).-

De modo que las ondas electromagnéticas concebidas por Maxwell, no solo eran transversales, como debían ser las de la luz, sino que además se propogaban con la misma velocidad; esta coincidencia condujo a Mazwell a identificar los dos fenómenos y a admitir que la luz consistiera en ondas electromagnéticas propogándose en el éter; hipótesisi que fué confirmada más tarde por las célebres experiencias de Hertz.-

La teoría de Lorentz.- La teoría de Marwell establecida sobre la base de un sistema de ecuaciones que han permitido resolver problemas muy variados referentes a las relaciones de dependendia en el tiempo y en el espacio, de los campos eléctrico y magnético, imprimió a la Física Teórica una nueva orientación; pero no permitió penetrar dentro de la naturaleza de los fenómenos.-

El mecanismo de la emisión de las ondas luminosas, que de acuerdo con la teoría mecánica de Fresnel se atribía a una acción directa sobre el éter, de los átomos animados de un movimiento vibratorio, quedaba inexplicado en la teoría de Maxwell, la que tampoco justificaba las propiedades eléctricas y magnéticas, tales como la constante dieléctrica y la permeabilidad magnética de las substancias.-

En 1895, H.A.Lorentz, sobre lasbases de la teoría electrónica, completó la teoría electromagnética, adaptándola para explicar toda una serie de fenómenos ante los cuáles se había manifestado ineficaz.-

Introduciendo en el estudio de los fenómenos luminosos la noción de electrón, y deduciendo teóricamente la ley de interacción del campo electromagnético sobre los electrones, Lorentz logró obtener la explicación de las diversas maneras como reacciona la materia al ser atravesada por una onda electromagnética.-

Precisando y generalizando los resultados incompletos de las teorías anteriores, la teoría electrónica alcanzó a justificar las fórmulas de la dispersión de la luz, las leyes de la

absorción, así como las que rigen diversos fenómenos magneto-ópticos y electro-ópticos.-

Sin embargo, a pesar del éxito obtenido por la teoría electrónica de Lorentz en el análisi de las interacciones entre la materia y las radiacciones, se encontró con dificultades imprevistas cuando quiso aplicarse al estduio del mecanismo íntimo de los fenómenos.-

La emisión de las ondas electromagnéticas por la materia era justificada por la teoría de Maxwell-Lorentz como debida a las aceleraciones experimentadas por los corpúsculos electrizados contenidos en los cuerpos materiales, explicánddse así la emisión de las ondas hertzianas y la absorción de las ondas electromagnéticas por la materia. Sin embargo, posteriormente la Teoría de los Quanta, así como la Teoría Atómica de Bolw vinieron a demostrar la inexactitud de la interpretación dada al mecanismo de la emisión por la teoría electrónica, que se habrá encoctrado impotente para justificar las leyes que rigen a los fenómenos espectrales.-

---

Referencias Bibliográficas.-

Berthoud. - Matiére et Atomes. -

L.de Broghie . - Matiére et Lumiére.-

Capítulo XXII.-

La teoría de los Quanta.-

Se ha dado el nombre de " cuero negro " a un cuerpo que absorbe toda la energía radiante que recibe, sea cual fuere su longitud de onda.-

Según la ley de Kirchhof, el poder emisivo e de un cuerpo (cantidad de energía emitida en la unidad de tiempo por la unidad de superficies), y su poder absorbente a (fracción de la energía incidente que es absorbida), se encuentran para radiaciones de frecuencia dada, en una relación constante, independiente de la naturaleza del cuerpo considerado:

$$\frac{e_1}{a_1} = \frac{e_2}{a_2}$$

Refiriéndose los valores e_1 , a_1 , y e_2 a_2 a cuerpos diferentes y a la misma longitud de onda.-

Si los cuerpos son absolutamente negros, sus poderes absorbentes a_1 y a_2 serán iguales a la unidad, sea cual fuere la longitud de onda de la radiación incidante y por lo tanto sus poderes emisivos serán también iguales.-

De aquí resulta que todos los cuerpos negros emiten a una temperatura dada, la misma cantidad deenergía.-

En realidad no se conocen ninguna substancia que absorba completamente toda la energía radiante que recibe. Sin embargo, Kirchhof ha hecho notar que la irradiación que llena un espacio cerrado por todas partes por una pared opaca, debe ser idéntica a la que emitiría un cuerpo absolutamente negro a la misma temperatura.-

Para estudiar esta irradiación negra, basta practicar un pequeño agujero en la pared del recinto, a través del cual pasarán las radiaciones a los aparatos de medida.-

Las investigaciones experimentales realizadas por Vien, Lummery Pringsheim, Paschen y Wanner, etc., han demostrado (como la teoría lo permitía preveer) que la densidad de la irradiación, así como la repartición expectral de la energía, son unicamente función de la temperatura del recinto e independientes de sus dimensiones y de la naturaleza de sus paredes.-

Según la regla de Stefan-Boltzmann, la cantidad de energía que escapa por unidad de superficie de la abertura, (o emitida por la uindad de superficie del cuerpo negro), es proporcional a la cuarta potencia de latemperatura absoluta.

Se tiene así:

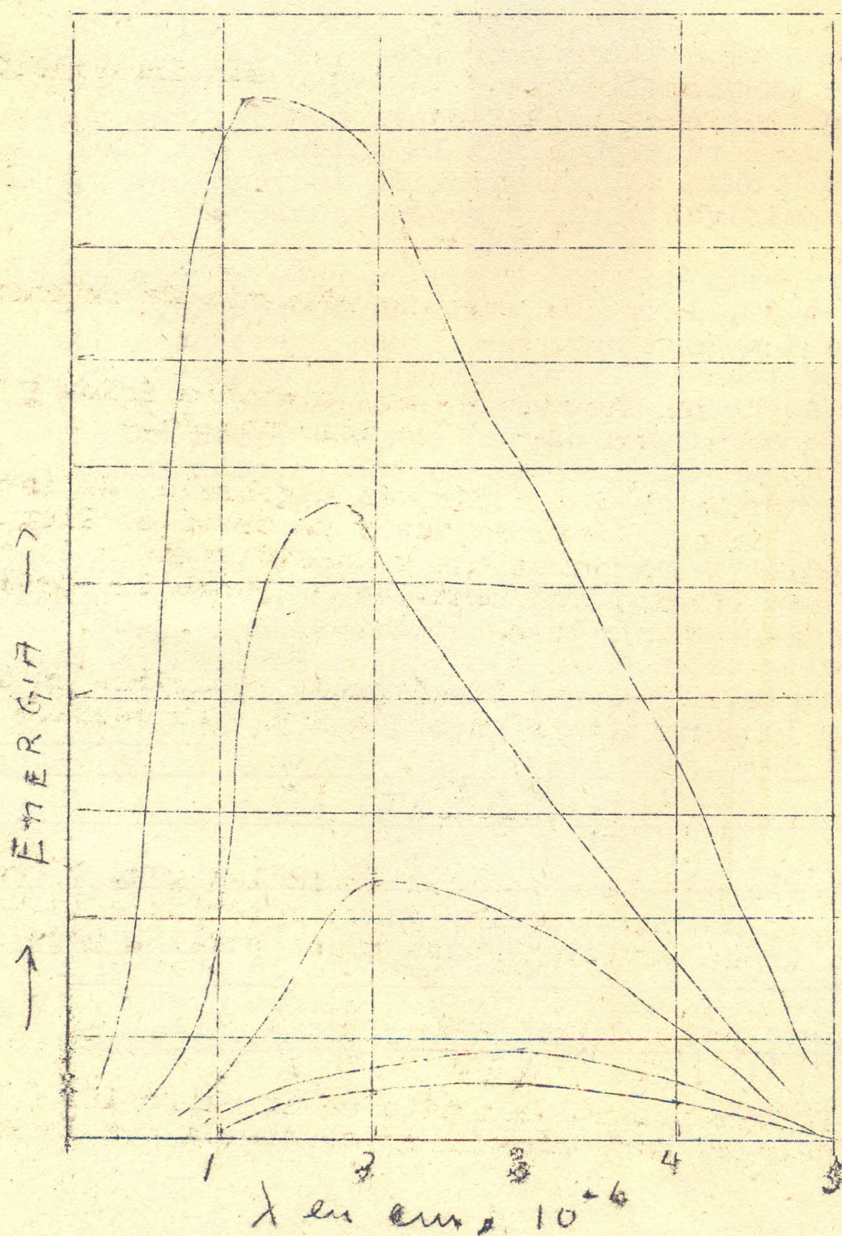
$$W = \sigma T^4$$

Siendo ___ una cosntante igual a 5.709 $.10^5$ ergos por centímetro cuadrado y por segundo.-

Todas las logitudes de onda, entre límites muy apartados e imperfectamente definidos, se encuentran contenidos en la irradiación negra. La energía, muy débil para las pequeñas longitudes de onda, va creciendo a medida que la frecuencia decrece pasa por un máximun y luego decrece teniendo a cero por las pequeñas frecuencias.-

En la presenta figura se han representado las variaciones de energía correspondientes a diversas temperaturas, en función de la longitud de onda.-

El máximun de las curvas se elevva rapidamente cuando la temperatura aumenta y al mismo tiempo se desplaza hacia el lado de las pequeñas longitudes de onda.-



Según la ley de Wien la longitud de onda que correspon- de al máximun de emisión del cuerpo negro, es inversamente pro- porcional a la temperatura absoluta.
Por consiguiente :

$$\lambda_m T = C$$

Siendo C una constante cuyo valor es igual a 0.2885 cuan- do las longitudes de onda se expresan en céntímetros.

Muchos físicos han tratdao de buscar una fórmula que repre- sente estos resultados experimentales en toda su generalidad.-

La experiencia ha puesto en evidencia que la irradiación térmica en equilibrio en un recinto isotérmico tiene una den- sidad de energía (cantidad de energía Cm^3) proporcional al poder emisor de un cuerpo negro.-

Las leyes generales a que obedece esta irradiación pueden resumirse en una fórmula simple:

(1) $$\rho_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

Siendo:

ρ_ν la densidad de energía radiante de frecuencia ν a la temperatura absoluta T.-

$f\left(\frac{\nu}{T}\right)$ una función de una variable única $\left(\frac{\nu}{T}\right)$ cuya fórmula àlgébraica permanece a´un desconocida.-

La determinación de la fórmula algebraica de esta función ha presentado serias dificultades y se trató de llegar a ella aplicando las ideas atomísticas y considerando a la radiación térmica en equilibrio, como emitida o absorbida por los átomos de la materia en contacto con ella.-

El resultado a que se llegó puede resumirse en las siguien- te expresión, denominada fórmula de Rayleigh-Joans.-

$$\rho_\nu = \frac{8\pi K}{C^3} T \nu^2$$

en la que c, designala velovidad de la luz y k, la constante de Voltzman o constante de los gases referida a la molécula :
La fómula de Rayleigh-Jeans puede ponerse bajo la forma:

$$\rho_\nu = \nu^3 \left(\frac{8\pi K}{C^3} \frac{T}{\nu}\right)$$

la que es indudablemente del tipo de la expresión (1).-
Sin embargo, esta fórmula no concuerda con la experiencia

para pequeños valores del parámetro T ; en efecto, si su validez fuera general implicaría una V acumulación de energía infinita para las pequeñas longitudes de onda, mientras que como hemos visto anteriormente, la experiencia conduce a admitir un máximun de energía para la longitud de onda media, a partir de la cual la energía decrece tanto para las pequeñas longitudes de onda, como para las grandes.-

Estas dificultades presentadas por la aplicación rigurosa de las teorías clásicas, fué salvada por Planck gracias a la introdución de una hipótesis nueva completamente extraña a estas teorías.-

Planck admitió (como lo hemos visto en los primeros capítulos) que los cambios de energía entre los átomos y el medio, solo,pueden realizarse por múltiplos enteros de una cantidad de energía elemental, cuya magnitud depende de la frecuencia propia de los vibradores atómicos.-

Si se designa por ν a esta frecuencia, que es al mismo tiempo la de la radiación de los átomos son capaces de emitir o de absorber, la cantidad de energía elemental es igual a:

$$\varepsilon = h\nu$$

Esta energía elemental fué denominada por Planck : quantum de energía y según la hipótesis de éste los cambios de energía entre los átomos y las radiaciones se efectúan siempre por números enteros de quantums de energía.-

La hipótesis de Planck vino por consiguiente a establecer la estructura discontínua de la energía, por lo menos cuando penetra o sale de un átomo, bajo la forma de una radiación.-

Combinando esta hipótesis con una serie de razonamientos en que intervienen en su mayor parte las teorías clásicas del electromagnetismo, Planck llegó a establecer la siguiente fórmula para representar a la densidad de equilibrio de la irradiación térmica:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

fórmulas que parece estar en completo acuerdo con los resultados experimentales y que es dela forma general (1).-

Para valores grandes del parámetro $\frac{\nu}{T}$ la expresión de Planck adopta la forma:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{KT}}$$

fórmula establecida con anterioridad por Wien.-

Si hacemos:

$$\frac{h\nu}{KT} = x$$

la fórmula de Planck se hará igual a:

(2) $$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^x - 1}$$

Pero:

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \cdots$$

o sea:

$$e^x - 1 = \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \cdots + \frac{x^n}{n!} + \cdots$$

Para valores pequeños del parámetro $\frac{\nu}{T}$ corresponderán a x valores también pequeños y por lo tanto serán despreciables los términos del segundo miembro, a partir del segundo y entonces:

$$e^x - 1 = \frac{x}{1!} = x$$

De modo que: $$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} = \frac{KT}{h\nu}$$

Reemplazando este valor en la fórmula (2) se tendrá:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{kT}{h\nu} = \frac{8\pi k}{c^3} T\nu^2$$

Es decir, que para valores pequeños del parámetro $\frac{\nu}{T}$ la fórmula de Planck se reduce a la fórmula de Rayleigh-Jeans deducida durante la aplicación de lateoría electromagnética.-

La concepción de la discontinuidad de la energía en el tr curso de los cambios energéticos entre átomos y radiaciones fué admitida por lo físicos después de numerosas controversias que pusieron en evidencia que sea cual fuere el razonamiento seguido, la teoría clásica conduce fatalmente a la ley inexacta de Rayleigh-Jeans; mientras que la fórmula exacta de Planck es inseparable de la hipótesis de una discontinuidad, equivalente a la introdución del " quantum de energía " o " quantum de acción ".-

La teoría de Emstein.- Uno de los grandes éxitos de la teoría de los quanta,fuéobtenido al ser aplicada por Einstein al dar la aplicación del efecto fotoeléctrico, fenómeno ante cuya explicación, las teorías clásicas permanecían impotentes.-

Según la teoría de Einstein, cada quantum de acción se comporta en cierto modo como un proyectil cuyo choque contra un átomo metálico provoca la expulsión del electrón fotoeléctrico correspondiente.-

La concepción de Einstein aparece pués como un retorno a la antigua teoría de la emisión y los quanta vendrían a considerarse como verdaderas partículas o proyectiles luminosos a los que se ha denominado fotones.-

La hipótesis de Einstein ha venido a ser confirmada en 1923 por el descubrimiento del efecto Compton; este fenómeno consiste en que la difusión de los rayos X por átomos livianos contenidos por ejemplo, en un fragmento de grafito o de parafina, tiene la virtud de aumentar su longitud de onda.-

Un estudio minucioso del fenómeno ha demostrado que su explicación reside en el choque entre el fotón que representa la radiación X y el electrón contenido en el átomo difusor.-

La teoría de los fotones constituye una teoría puramente corpuscular de la luz, ella ha interpretado correctamente el conjunto de los fenómenos específicamente corpusculares, tales como el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton, el efecto Raman y otros tales como la existencia de un límite en el espectro contínuo de los rayos X y la emisión de la luz por quantas, de acuerdo con la ley de las frecuencias aplicada con tanto éxito por Bohr en la previsión de las rayas espectrales de los átomos.-
Esta teoría ha explicado también la propogación rectilínea, la reflexión la presión de radiación, los efectos Dopler y aún mismo la ley de Planck si se admite que hay que aplicar al fotón el método estadístico de Bose-Einstein.-

En resumen, la nueva teoría corpuscular de la luz ha llegado a explicar el conjunto de los fenómenos neutros y de los fenómenos de carácter estrictamente corpuscular; sin embargo, ella no ha logrado interpretar ni los fenómenos ondulatorios de interferencias y de difracción, ni los fenómenos " vectoriales " de polarización, ni los fenómenos electro-ópticos.-

---

La Mecánica Ondulatoria.- Inspirándose en la dualidad d aspectos de la luz revelada por la coexistencia de fenómenos de caracter ondulatorio y de caracter corpuscular, La Mécánic Ondulatoria ha venido a asociar las ondas y lo corpúsculos d una manera general, que contiene como caso particular la rel ción entre fotones y ondas luminosas, tal como fuera expresada por la teoría de Einstein.-

Por otra parte, al introducir la nueva idea de que los corpúsculos no tendrían en general una localización bien determinada en el espacio, sino localizaciones posibles obedeciendo a las leyes de probabilidad, la Mecánica Ondulatoria logró levantar las objeciones formuladas por Lorentz a la teoría de Einstein, dando al mismo tiempo una explicación satisfactoria de los fenómenos de interferencia y de difración, compatible con la hipótesis de los fotones.-

Salvando las dificultades que presentaba a primera vista la nueva concepción corpuscular de la luz y amalgamándola de una manera original con la concepción ondulatotia, la Mecánica Ondulatoria ha venido ha abrir el camino para una doctrina que permitiera en conjunto, por una parte los fenómenos neutros y los fenómenos corpusculares, y por otra, los fenómenos ondulatoriosescalares previstos por la teoriá de la variable luminosa de Fresnel.-

Esta síntesis , todavía total, la Mecánica Ondulatoria para representar las propiedades ondulatorias del corpúsculo lo hace intervenir una única función de onda, la función ψ que tiene caracter escalar y que por lo tanto no permite la interpretación de los fenómenos ondualtorios " vectoriales ", tales como la polarización.- Además, la nueva Mecánica no ha llegado a ligar un campo electromagnético al fotón, no permitiendo así alcanzar larepresentación maxwelliana de la onda luminosa, cuyo caracter electromagnético parece innegable.-

La teoría de L. de Broglie.- Ultimamente, L. de Broglie ha emitido una nueva teoría sobre la naturaleza de la luz, de acuerdo con la cual el fotón no sería un corpúsculo único, sino que estaría constituído por un par de corúsculos de Dirac, análogo al par formado por un electrón y un positrón.- Esta nueva concepción conduciría, a lo menos en lo que se refiere a la propogación de la luz en el vació , a resultados satisfactorios.-

L.de Broglie ha llegado a explicar la polarización de la luz, habiendo conseguido ligar al fotón un campo electromagnético idéntico al ideado por Maxwell en la representación de la luz.-

Referencias Bibliográficas.-

Berthoud - Photochimie -

Bloch - L'ancienne et la nouvelle Théorie des Quanta.-

L.de Broglie - Matiére et Lumiére.-

Capítulo XXIII.-

La absorción de laenergía radiante.-

La acción química de la luz.-

Un estudio sumario de los fenómenos fotoquímicos ponen de manifiesto a la existencia de ciertos grupos de reacciones sensibles a la acción de las radiaciones luminosas.-

Es así porejemplo, que los istemas en cuya composición intervienen el cloro, el bromo o el yodo, son por lo general fotosensibles: aún cuando esto no ha de deducirse que la sensibilidad fotóquímica esté ligada a la presencia deelementos de terminados.-

Para que un sistema se transforme bajo la acción de la luz, es necesario que contenga una substancia simple o compuesta dotada por la propiedad de reaccionar por absorción de radiaciones de longitudes de onda suficientemente corta.-

Las substancias fotosensibles pueden tener las coposiciones más diversas y las reacciones fotoquímicas a su vez, pueden presentarse bajo las formas más variadas.- La influencia de la luz puede provocar o acelerar descomposiciones, como en el caso de la fotolisis de los ácidos bromhídrico y yodhídrico, que se descomponen en sus elementos constituyentes, puede dar lugar al desarrollo de fenómenos de oxidación y reducción, de sustitución, de polimerización, etc.,.-

Las radiaciones luminosas pueden también ejercer su acción sobre ciertas transformaciones alotrópicas y permitir la realización de síntesis, como en el ejemplo clásico de la fotosíntesis del ácido clorhídrico.-

La diversidad de tipos de reacciones fotoquímicas presenta dificultades para su clasificación rigurosa; por este motivo se ha tratado más bien de ordenar los fenómenos según su complejidad y de considerar sucesivamente los diversos factores (cantidad de luz absorbida, , longitud de onda, temperatura, acciones catalícticas,etc.) que intervienen en la acción química de la luz.-

En 1847 Helmhotz consideró que las reacciones fotoquímicas podían dividirse en dos grandes grupos.- En unas, la luz acelera simplemente una transformación que puede realizarse espontaneamente en la obscuridad. En otras, por el contrario el fenómeno químico no puede desarrollarse sin la influencia de la luz.-

Las transformaciones fotoquímicas más numerosas son las pr

ducidas por la luz absorbida por una de las substancias reaccionantes; sin embargo, se presentan muchos casos en que un sistema estable a la acción de la luz, puede hacerse sensible a ciertas radiaciones, por la adición de una substancia convenientemente elegida que la absorbe, sin ser destruída durante la reacción.- Las substancias que poseen esta cualidad se denominan <u>sensibilizadores ópticos</u> y el fenómeno ha recibido el nombre de <u>sensibilización óptica</u> o fotocatálisis. Algunos autores emplean este último término para designar a la catálisis fotoquímica en general.-

<u>Absorción de la luz.-ley de Grotthus- Draper.</u>-

En las transformaciones fotoquímicas la luz comunica a las moléculas la energía necesaria para hacerlas químicamente activas y es indudable que las radiaciones luminosas no pueden provocar una reacción sino son absorbidas.-

Esta regla fué enunciada por Grotthus en 1818 y confirmada posteriormente por Draper, pudiendo enunciarse en la siguiente forma:

<u>De las radiaciones que inciden sobre un cuerpo, solamente la fracción absorbida es capaz de producir transformaciones (físicas o químicas) sobre aquel; la energía reflejada y la trasmitida no produce ningún efecto</u>.-

Esta ley que no representa otra cosa que una expresión nueva del principio de la conservación de la energía, llama nuestra atención hacia el proceso de la absorción de la luz, del cual nos ocuparemos principalmente en presente capítulo.

La ley de Grotthus y Draper que en el transcurso del siglo pasado ha sido confirmada por muchos investigadores, es puramente cualitativa, puesto que no expresa la función matemática que liga a la cantidad de materia transformada con la cantidad de luz absorbida.-

<u>La ley de Lambert.</u>- Consideremos un haz de rayos paralelos y monocromáticos que transporta una cantidad de energía igual a <u>Eo</u> ergios por segundo y por centímetro cuadrado de sección, que incide sobre una placa de caras paralelas.- La energía <u>Eo</u> se descompone en tres partes : <u>Er</u> energía reflejada, <u>Ea</u> energía absorbida y <u>Et</u> energía transmitida, cumpliéndose que:

$$E_o = E_r + E_a + E_t$$

de donde

$$\frac{Er}{Eo} + \frac{Ea}{Eo} + \frac{Et}{Eo} = 1$$

Las relaciones

$$\frac{E_r}{E_o}, \frac{E_a}{E_o} \text{ y } \frac{E_t}{E_o}$$ se denòminan :

poder refelector, poder absorbente y poder transmisor o transparencia de la placa, y correintemente se designan las letras R, A y T.-

En el caso en que R = 0 , entre la transparehcia y el poder absorbnete existe la siguiente relación :

$$T = 1 - A$$

Si se supone que detrás de la primer placa se colova otra dotada de la misma transparencia, la energía E_t que atraviesa la primera se debilitará nuevamente y en la misma proporción al atravesar la segunda, pasando a través de ambas placas una cantidad de energía igual a $E_o T^2$ erg. cm^{-2} $seg.^{-1}$; siendo T^2 la transparencia de dos placas iguales y yuxtapuestas.-

De un modo general, descubrió Lambert que la transparencia de una placa homogénea de espesor d , está dada por la expresión

$$T = e^{-kd} \quad (1)$$

siendo k la constante de absorción.-

Reemplazando este valor de T en la expresión anterior se tiene para el poder absorbente el siguiente valor :

$$A = 1 - e^{-kd}$$

expresión que expresa la ley de Lambert, según la cual: la fración de energía lùminosa incidente, que es absorbida por un medio de espesor dado, es independiente de la intensidad inicial.-

La ley de Beer .- Realizando investigaciones sobre la transparencia de las substancias gaseosas y de las soluciones, Beer descubrió que en muchos casos la transparehcia era proporcional a la concentración de la substancia considerada.-

La ley de Beer ha sido enunciada en los siguientes términos: Cuando la substancia absorbente se encuentra al estado gaseoso, o disuelta en un disolvente transparente, el coeficiente de absorción es proporcional a la concentración; es decir que:

$$K = ic$$

siendo i una nueva constante, denominada constante de absorción molecular y c la concentración del cuerpo absorbente en moles por litro.-

Introduciendo este valor de K en la expresión (1), se tiene:

$$T = e^{-icd}$$

expresión que pone de manifiesto que de acuerdo con la ley de Beer , la baosrción conserva el mismo valor cuando la concentración y el espesor de la capa absorbente varían en razón inversa; así por ejemplo, una capa de 10cms de espesor de cloro gaseoso a la presión de 0,1at, posee la misma transparencia que una capa del mismo gas de 5 cems de espesor a la presión de 0,2at.-

La equivalencia fotoquímica.- Ley de Einsteins.- La ley de Gratthus- Draper expresa una proporcionalidad entre el efecto químico y la cantidad de luz absorbida, sin embargo deja indeterminado el factor proporcional.-

Este factor no puede deducirse de las medidas relativas de la absorción y su determinación exige la ejecución de medidas absolutas. Tales medidas han sido realizadas sobre un ciero número de sistemas fotosensibles y en la actualidad es conocida para muchas reacciones, la relación entre el efecto fotoquímico y la cantidad de energía radiante absorbida en unidades tales como la caloría o el ergo.-

Warburg, a quién se debe importantes investigaciones en el dominio de la fotoquímica, ha denominado rendimiento fotoquímico a la fracción de energía absorbida que ha sido transformada en energía química.-

Para obtener una expresión satisfactoria del rendimiento fotoquímico, ha sido necesario hacer intervenir la teoría de los quanta.-

Es sabidoque la cantidad de materia descompuesta en una electrólisis no está determinada por la cantidad de energía gastada, sino por el número de coulonds que han atravesado el electrlito, o lo que es lo mismo, por el núemro de electrones que este ha recibido de uno de los electrodos y cedido en el otro.-

De acuerdo con las teorías actuales de la electrolisis y de la ionización, las leyes de Faraday, son una consecuencia directa de laestructura atómica de la electricidad.- Ahora bien, como la luz tiene también una estructura discontínua, es indudable que en la apreciación de ciertos fenómenos en que ella interviene, conviene emplear el quanta de energía en lugar de la caloría o el ergo, o en otras pala-

bras que los efectos debidos a la luz, se expresarán según las más simples, leyes, si en lugar de realcionarlos a cantidades iguales de energía, se los refiere a números iguales de quanta.-

Esto sucede precisamente con los fenómenos fotoquímicos. Sabemos que la luz no es absórbida sinó por quantas enteros de energía; cada molécula que absorbe un quanta de valor dado sufre en su constitución infima un cambio detreminado . Si por ejemplo, un electrón de valencia ha sido desplazado, una ligazón entre átomos puede encontrarse debilitada.-

La molécula cuya estabilidad se ha visto así disminuída, se hará quimicamente activa y capaz de transformarse por sí misma o de entrar en reacción con las otras moléculas.-

La alteración producida en la molécula será tanto más rpofunda, cuanto el quanta absorbido sea mayor y esto explica la regla de que los rayos luminosos sean tantos más activos, cuanto su frecuencia sea más elevada.-

La hipótesis más simple es la de que cada molécula que ha absorbido un quanta de luz activa sufre efectivamente una transformaciém química.-

El número de moléculas de una substancia fotosensible que reaccionen bajo la acción de la luz, será de acuerdo con aquella hipótesis, igual al número de quantas absorbido. Tal proposición formulada por Einstein en 1912, se conoce generalmente con el nombre de ley de la equivalencia.-

Según la hipótesis de Einstein la cantidadE, de energía radiante necesaria para transformar una molécula gramo de una substancia fotosensible estaría dada por la radiación:

$$E = Nh\nu \text{ ergios } = \frac{Nh\nu}{4.186 \times 10^7} \text{ calorías}$$

Reemplazando N (número de Avigrado) y h por sus respectivos valores y expresando la frecuencia v en función de la longitud de onda λ (en micrones) y de la velocidad de la luz $\nu = \frac{c}{\lambda}$

tendremos:

$$E = \frac{60 \times 10^{22} x 6.55 x 10^{-27} x\ 3x10^{10} x 10000}{4.186 \times 10^7 \times \lambda} = \frac{28500}{\lambda(\mu)} \text{ calorías}$$

El número de moles de un fotolito, transformado por cada caloría de energía radiante absorbida, se denomina equi-

valente fotoquímico efectivo y se le designa corrientemente con la letra φ .-

El equivalente fotoquímico teórico, será igual a 1 valor que correspondería a la magnitud de acuerdo con la hipótesis de Einstein, el cual estará dado por la inversa E:

$$p = \frac{1}{E} = \frac{\lambda(\mu)}{28.500}$$

La relación φ/p expresa el número de moléculas realmente transformadas por cada quanta de luz absorbido y se denomina rendimiento quantias.-

Si la hipótesis de Einstein se verificara rigurosamente, los fenómenos fotoquímicos se regirían por una ley análoga a la de Faraday referente a la electrolisis. Del mismo modo que para descomponer un equivalente de electrolito es necesario hacer atravesar por la solución una cantidad de electricidad igual a Ne, representado con la letrae, al quanto de electricidad; para descomponer una molécula gramo de un fotolito se requiriría N quanta de energía radiante. Sin embargo la analogía así presentada es puramente formal, puesto que el quanta de electricidad no es una cantidad de energía como el quanta de luz-

La ley de la equivalencia es mucho más explícita que la ley de Grotthus-Draper. Ella fija un coeficiente de proporcionalidad entre el efecto fotoquímico y la cantidad de energía absorbida.-

Este factor debería ser siempre igual a:

$$\frac{\lambda(\mu)}{28500}$$

sea cual fuere la realción considerada y las condiciones en que se desarrollan. Sin embargo, un análisis aún sumario, de los hechos experimentales, pone en evidencia que esto no sudede siempre así. La velocidad de una reacción depende amenudo de la temperatura y de las concentraciones y por ello, en ciertas reacciones el rendimiento es menor que el estblecido por la ley, mientras que para otras reacciones el rendimiento es más elevado.-

Aún cuando la hipótesis de la equivalencia se encuentra amenudo en desacuerdo con la experiencia, existen ciertas relaciones para las que es aplicable.- Por lo general, en estos casos el número de moléculas transformadas es igual al de los quanta absorbidos. En estos casos, estos números se encuentran en una relación diferente de la unidad.-

Por razones que aparecen al examinar los casos particulares, un solo quanta puede provocar la transformación de dos y aún de tres moléculas.-

Las dificultades encontradas en las generalización de la hipótesis de Einstein ponen en evidencia que ésta es demasiadaestrecha para abrazar el conjunto de los fenómenos fotoquímicosen toda su complejidad: ella simplifica demasiado el problema haciendo abstracción de ciertas influecias que tienen a veces una importancia fundamental.-

Las verificaciones a que ha sido sometida dicha hipótesis han demostrado con plena evidencia que el número de quantas absorbido por un sistema fotosensible es uno de los factores escenciales en el determinación de la cantidad de materia tranformada y ella justifica la opinión de que la ley de la equivalencia, aplicable en casos, enciertos modos ideales, puede servir de base a la teoría de los fenómenos fotoquímicos.-

La absorción fotoquímica.- Si bien unareacción fotoquímica es siempre la consecuencia de una absorción dela luz, la recíproca no es veradera; pues la luz absorbida no provoca necesariamente una transformación química.-

Es conveniente distinguir la absorción térmica,en que la energía radiante es simplemente transformada en calor, de la absorción fotoquímica en la que esta energía provoca un fenómeno químico.-

La actividad fotoquímica de la luz aumenta con la frecuencia. Los rayos ifra-rojos no son sinó excepcionalmente activos; las reacciones sencibles a los rayos rojos son menos raras; las influenciadas por la luz azul o violeta son numerosas y finalmente, un gran número de reacciones fotoquímicas no se desarrollan sinó bajo la acción de los rayos ultravioletas.-

El aumento de la actividad de la luz con su frecuencia, cuya explicación ha sido dada por la teoría de los quanta, constituye no obstante unaregla general que solo expresa una probabilidad y que presenta numerosas excepciones.-

Se ha denominado sensibilidad fotoquímica de un sistema, con respecto a radiaciones de frecuencia dada, a la relación entre la cantidad de materia transformada y la cantidad de luz incidente.-

La sensibilidad fotoquímica es una función compleja de la frecuencia.-

Actinometría.- Como hemos visto anteriormente, la acción de la luz sobre un sistema químico es tanto mayor cuanto más considerable es la energía contenida en las radiaciones luminosas; por lo tanto, la medida de un fenómeno fotoquímico permite determinar la intensidad de los rayos quimicamente activos.-

Los aparatos imaginados para medir la intensidad fotoquí-

mica de la luz se denominan actinómetros y su disposición está basada en los cambios que experimentan unas substancias sensibles a la acción de las radiaciones luminosas.-

Es indudable que de acuerdo con la naturaleza de los fenómenos fotoquímicos, la actinometría fotoquímica solo tiene aplicaciones retringidas; puesto que no es posible la comparación directa de las intensidades de las radiaciones, sinó cuando tienen la misma longitud de onda. Por otra parte, la relación de intensidades de los flujos luminosos no pueden deducirse de su acción química, sinó cuando ambos tienen la misma composición expectral.- Además, para que una reacción pueda ser utilizada en actinometría, debe llenar ciertas condiciones; combine , en primer lugar que el efecto fotoquímico sea proporcional a la intensidad de la luz incidente. En efecto, es simplemente más cómodo operar sobre un fenómeno que sigue la ley de Grotthus-Draper, sin embargo, nada se opone en principio, al empleo de una reacción cuya velocidad fuera por ejemplo, proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad luminosa.- Lo esencial es que la realción que liga a las dos variables, sea exactamente conocida.-

Igualmente es necesario que el efecto fotoquímico pueda ser facilmente medido y que puedan realizar sin dificultades, condiciones experimentales en las que una misma cantidad de luz produzca siempre el mismo efecto fotoquímico.-

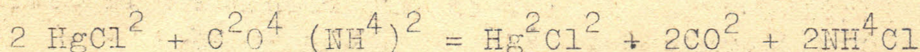
Como consecuencia de estas consideraciones vemos que las indicaciones de los actinómetros son de naturaleza absolutamente individual.-

---

El primer actinómetro fué imaginado por Draper, quien utilizó la reacción correspondiente a la combinación del cloro con el hidrógeno, la que es acelerada por los rayos azules y violetas.-

Sin embargo, la formación del ácido clorhídrico a partir de sus elementos, no es una reacción conveniente para medidas actinométricas, porque es muy sensible a la acción de diversos catalizadores.- La velocidad de la reacción depende por consiguiente, de la pureza gaseosa y para realizar medidas realmente comparable es necesario adoptar precauciones muy minuciosas.-

Entre las reacciones cuyo empleo en actinometría ha sido preconixado, mencionaremos la reacción de Eder, correspondiente a la reducción del cloruro mercúrico por el exalato de amonio:



$$2\ HgCl^2 + C^2O^4\ (NH^4)^2 = Hg^2Cl^2 + 2CO^2 + 2NH^4Cl$$

Esta relación es sensible a la acción de los rayos

azules y violetas y su velocidad puede medirse por ser pesada del calomel formado.-

---

Las artes fotográficas y las Meteoreología utilizan diversos actinómetros basados en el ennegrecimiento del papel fotográfico.-

Bunsen y Roscoe han observado que el tiempo necesario para producir un ennegrecimiento determinado del cloruro de plata varía en razón inversa de la intensidad luminosa.-

Para producir el mismo ennegrecimiento, será por consecuencia necesario que la cantidad de luz,osea el producto It de la intensidad, por la duración de la exposición a las radiaciones, sea constante. Esta relación conocida bajo el nombre de ley de Bunsen y Roscoe es la base de las medidas por medio de actinómetros fotográficos.-

Un defecto común a todos los actinómetros fotográficos,reside en el hecho de que sus indicaciones son inciertas y mal definidas; pues la velocidad de ennegrecimiento del papel sensible depende de la humedad y por consiguiente una misma exposición puede producir resultados diferentes según el estado higroscópico del aire.-

Además, la comparación de las intensidades luminosas no es posible sinó cuando la luz tiene siempre la misma composición expectral, condición que por lo general no es llenada por la irradiación solar.-

Por estas razones, los datos actinométricos fotográficos pueden conducir a conclusiones completamente erróneas, si no son prudentemente interpretados.-

La extinción fotoquímica.- La luz quimicamente activa produce evidentemente un trabajo y parece que en igualdad de condiciones, puede ser absorbida en mayor proproión, cuando acelera un fenómeno químico, que cuando permanece inactiva.-

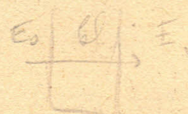
Precisamente, Bunse y Roscoe han observado, que la luz que ha atravezado una capa de cloro e hidrógeno gaseoso, manifiesta en el actinçometro de gas tonante, una actividad química notablemente menor que la observada cuando la luz ha atravezado solamente una capa de cloro y no ha tenido que provocar la formación del ácido clorhídrico.-

En los dos casos la luz ha experimentado un debilitamiento por el cloro absorbente(sinó se tiene en cuenta la absorción por el hidrógeno, que es despreciable) ; sin embargo, mientras que en el segundo caso se puede referir la pérdida de energía

luminosa a una absorción puramente óptica, que se traducirá por un aumento de temperatura del gas; en el primer caso, una fracción importante de la energía incidente se empleará en producir un fenómeno químico, lo que traerá aparejada una absorción más considerable.-

Este fenómeno se ha denominado extinción fotoquímica y su interés es muy grande, por estar vinculado estrechamente con la concepción del mecanismo de las acciones químicas de la luz.-

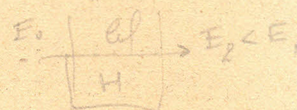
---



Referencias Bibliográficas.-

Photochimie - por Berthoud .-

Chimie Génerale - por Nernst .-



Capítulo XXIV.-

El efecto fotoeléctrico.-

El efecto foto-eléctrico consiste en la emisión de electrones por los metales, cuando se les somete a la influencia de radiaciones de longitud de onda suficientemente corta, tales como las radiaciones ultravioletas.-

Cuando las frecuencias de las radiaciones incidentes es del orden correspondiente a los rayos X, el fenómeno se hace particularmente notable y la trayectoria electrónica pueden observarse y medirse con gran facilidad.-

La energía de los electrones puede ser estimada deteniéndolos mediante un campo electrostático antagonista o midiendo el radio de curvatura de sus trayectorias al hacer actuar un campo electrostático convenientemente dispuesto.-

Estas trayectorias pueden también hacerse directamente observables, mediante el método de Wilson en el que se saca partido de la propiedad que tienen las nieblas producidas por expansión de un gas húmedo, de condensarse preferentemente en los lugares en que el gas se encuentra ionizado.-

De este modo se hace visible y fotografiable el trayecto jalonado de iones, que dejan detrás de sí losrayos y los electronesproyectados con suficiente velocidad.-

La corriente foto-eléctrica producidapór los electrones emitidos por el metal, depende de dos factores:

1º)- Del número de electrones emitidos por unidad de tiempo;

2º)- de la velocidad de sus foto-electrones.-

Si se aumenta la intensidad de la radiación exitadora, sin variar su frecuencia, se constata que el efecto foto-eléctrico aumenta proporcionalmente a la intensidad.-
Esto es debido a que aumenta el número de fotoelectrones emitidos.-

Si por el contrario, manteniendo constante la intensidad de la radiación luminosa, se hace variar su frecuencia, se observa que cuando la frecuencia aumenta, se hace más marcado el efecto foto-eléctrico debido al aumento de velocidad de los fotos-electrones.-

De las investigaciones llevadas a cabo por Lenard y Ladenburg estudiando el efecto fotoeléctrico en el vacío se ha lle-

gado a la conclusión de que la velocidad de los fotoelectrones es independiente de la intensidad de las radiación exitadora y que por elcontrario, se encuentra especialmente ligada a a la frecuencia de la misma.-

Se ha observado además que pro encima de cierta longitud de onda λ_0 el efecto fotoeléctrico no se produce.- Es decir que la acción de radiaciones de longitudes de onda superiores a λ_0 no provoca la emisión de fotoelectrones.-

La ecuación de Einstein.-

Los resultados experimentales que se acaban de detallar, son de difícil interpretación desde el punto de vista clásico, sin embargo se clasifican con cierta facilidad, si se admite que la energía cinética $\frac{1}{2} mv^2$ adquirida por un fotoelectron de masa m y de velocidad v ha sido recibida de un quanta $h\nu$ de la radiación exitadora y que solo difiere de esta cantidad de energía, en la correwpondiente al trabajo a, necesario para separar al electrón del metal.-

Este razonamiento conduce a expresar el pricipio de conservación de la energía bajo laforma:

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\nu - a$$

Esta expresión, establecida por Einstein, constituye una relación independiente de la intensidad total de la radiación y ha sido verificada ulteriormente por medidas cuantitativas rigurosas, de las que se ha deducido un valor para el quanta de acción h, exactamente de acuerdo con el obtenido por Planck en sus experiencias sobre la irradiación del cuerpo negro.-

Si definimos a una frecuencia ν_0 por la relación:

$$a = h\nu_0$$

La ecuación de Einstein adquiere la forma:

$$\frac{1}{2} mv^2 = h(\nu - \nu_0)$$

de la que se deduce inmediatamente que la emisión de fotoelectrones no puede producirse sinó para frecuencias ν superiores a ν_0 : esto pone de manifiesto la existencia de un límite en el efécto foto-eléctrico y este límite no es indudablemente el mismo para todos los metales, puesto que el trabajo a de extracción de un electrón debe depender evidentemente de la naturaleza del metal.-

Designando por V, a la diferencia de potencial capaz de lanzar a un electrón de carga e, con la velocidad v, o a la diferencia de potencial antagonista capaz de detener al electrón si este ha sido lanzado inicialmente con aquella velocidad, tendremos:

$$\frac{1}{2} mv^2 = Ve$$

y la ecuación de Einstein podrá expresarse también del modo siguiente:

$$Ve = h(\nu - \nu_0)$$

de modo que en lugar de las velocidades electrómicas podrán considerarse las diferencias de potencial equivalente.-

Toda verificación cuantitativa de aquella fórmula estará basada por consiguiente en la medida de la velocidad inicial de los fotoelectrones o de la diferencia depotencial equivalente, la que se efectúa en principio, buscando la tensión antagonista capaz de reducir exactamente a cero a la corriente fotoel-éctrica.-

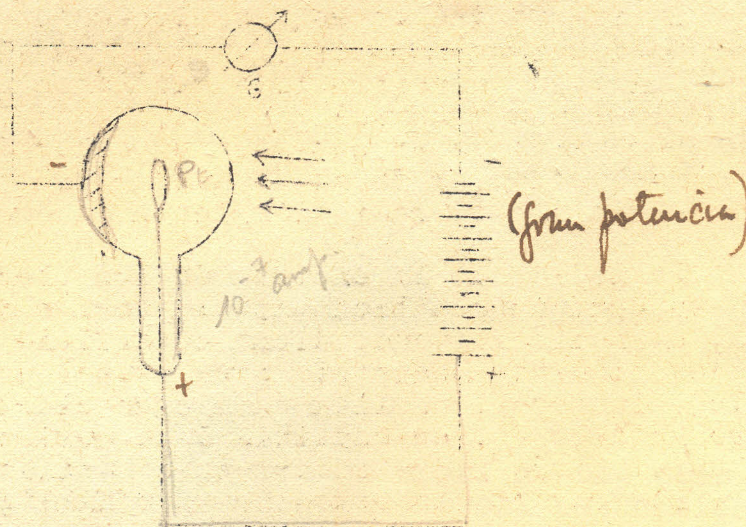
La interpretación de estas medidas sería perfectamente clara si todos los electrones emitidos bajo la influencia de una determinada radiación moncromática tuvieran la misma velocidad inicial. Sin embargo la experiencia ha demostrado que no sucede así y este resultado no debe sorprender, puesto que los electrones en marcha hacia la superficie del metal, pueden, en virtud de los choques de los átomos encontrados en su recorrido, perder una fracción variable de la energía recibida. Por tal razón la velocidad de los electrones pueden ser en ciertos casos, muy inferior al valor deducido de la fórmula de Einstein y en consecuencia, en el flujo de fotoelectrones emitidos por un metal es posible encontrar toda una gama de velocidades electrónicas comprendidas entre cero y la velocidad máxima establecida por la fórmula.-

La célula fotoeléctrica.-

La célula fotoeléctrica consiste en un globo de vidrio en el que se ha hecho el vacío y en el que se ha formado un depósito especular con un metal alcalino. Este depósito está unido al polo negativo de una batería intercalándose un galvanómetro muy sensible.-

En el interior de la célula hay un alambre circular de platino conectado con el polo positivo de la batería.-

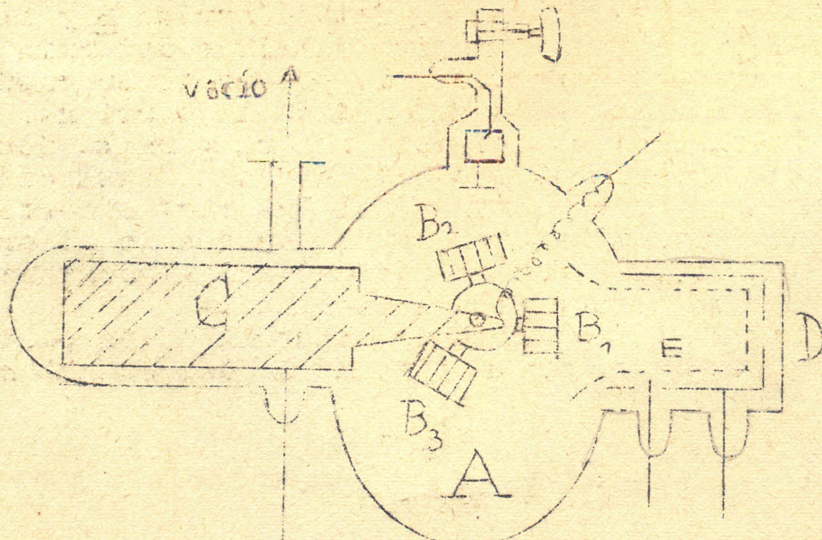
Si se ilumina según el sentido de las flechas de la figura, el espejo metálico, con luz visible o ultravioleta,



pasa por el circuito una corriente proporcional a la intensidad luminosa, que desaparece al caer la iluminación.-

La corriente eléctrica debida al efecto fotoeléctrico es por lo general del orden de 10^{-7} de ampère y por ello comunmente se amplifica, La amplificación de las corrientes fotoélectricas se obtienen corrientemente por medio de tubos de cátodo incandescentes y de tres electrodos, en cuyo circuito se intercala la célula fotoeléctrica la que desempeña el rol de reisistencia de descarga de la"grilla " . Las variaciones de resistencia originadas por la acción del flujo luminoso que inicide sobre la célula, traen aparejadas variaciones de potencial dela " grilla" , lo que a su vez produce variaciones muy sensibles en la corriente anódica.-

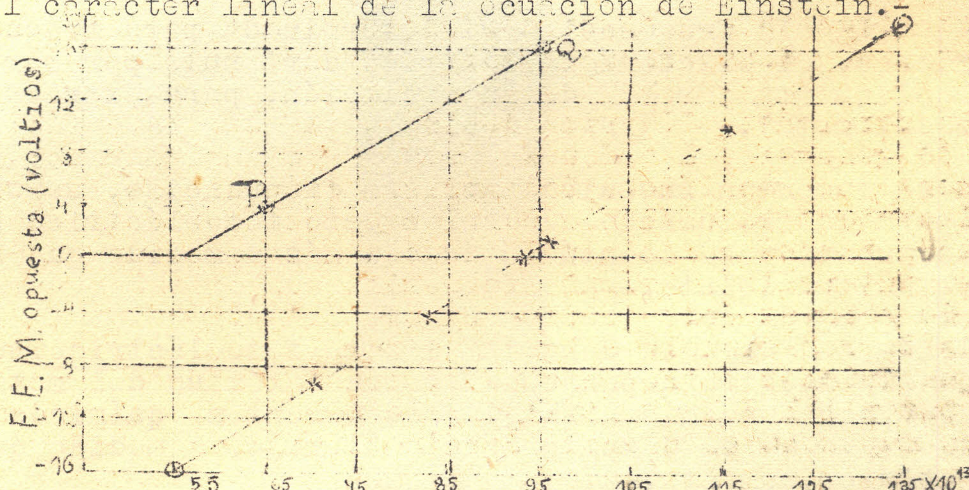
<u>Las experiencias de Millikan</u>.- La comprobación rigurosa de la fórmula de Einstein fué dada por Millikan, como consecuencia de una serie de trabajos que se han hecho clásicos y alos que nosreferiremos a continuación.-



La figura indica esquemáticamente el aparato utilizado por Millikan en sus experiencias. En el interior de una ampolla A, se colocaban tres cilindros B_1 B_2 y B_3 de los metales alcalinos a estudiar (sodio potasio y litio, los que por medio de un dispositivo colocado en C, podían moverse a voluntad, en forma de quedar frente a la ventana D por donde incidía la radiación luminosa excitatriz.-

La medida de la energía de los electrones libertados por la superficie metálica bajo la acción de la energía radiante, se medía llevando dicha superficie al potencial positivo exactamente necesario para evitar que bajo la acción del flujo luminoso, no llegara ningún electrón hasta el cilindro metálico E, susceptible de comunicar una carga negativa a un electrómetro a cuadrante conectado con el mismo.-

Los resultados obtenidos por Millikan sobre el litio, se representan en la figura siguiente, que pone de manifiesto el caracter lineal de la ecuación de Einstein.-



Conviene hacer notar que las diferencias de potencial efectivas, no son iguales a las fuerzas electromotrices opuestas, sino que difieren de estas un término de corrección positivo o negativo, igual a la diferencia de potencial de contacto entre el electrodo fotoeléctrico B y el cilindro recolector E. Por este motivo Millikan determinaba siempre el valor de esta diferencia de potencial en condiciones idénticas a las que se había medido la corriente fotoeléctrica; y el conocimiento de este valor, permite desplazar a las rectas experimentales mediante una traslación en el sentido vertical, para obtener así las rectas correspondientes a la fórmula de Einstein, cuyas abcisas en el origen, corresponderán al límite fotoeléctrico de las substancias estudiadas a que nos referimos más adelante.-

Aplicando la ecuación de Einstein a los puntos P y Q de la recta, se tiene un sistema de dos ecuaciones:

$$V_P e = h\nu_P - a$$

$$V_Q e = h\nu_Q - a$$

de las cuales ha sido posible deducir el valor de la constante h de Planck

Hasta aquí hemos verificado la fórmula de Einstein de un modo parcial: hemos demostrado que la fuerza viva máxima de emisión de los fotoelectrones varía proporcionalmente a la frecuencia y que el factor de proporcionalidad es igual a la constante de Planck. Falta aún demostrar que el término a presente en el segundo miembro de la fórmula, tiene el significado que le asigna Einstein, es decir, representa el valor de estracción de un electrón del metal.-

Si se disminuye la frecuencia de la radiación exitadora, se observa que la velocidad de los electrones disminuye y llega un momento en que la frecuencia es exactamente suficiente para que los electrones sean emitidos sin velocidad

Sea ν_0 la frecuencia así determinada para frecuencias inferiores, el efecto fotoeléctrico será nulo por ser insuficiente el quanta $h\nu$ de la radiación, para extraer electrones del metal.-

Si se aumentan sucesivamente las frecuencias, se observa que para la frecuencia ν_0 el efecto fotoeléctrico se inicia bruscamente y se acentúa cada vez más a medida que se avanza en el ultravioleta.-

El límite ν_0 se denomina límite fotoeléctrico: su posición en el espectro depende del número atómico del metal considerado y para una misma familia deelementos químicos el valor de ν_0 se desplaza hacia el rojo. a medida que el número atómico aumenta.-

Si la ecuación de Einstein es exacta bajo la forma:

$$Ve = \frac{1}{2} m v^2 = h(\nu - \nu_0)$$

la abcisa en el origen, de la recta de Millikan, debe corresponder al límite fotoeléctrico, lo que efectivamente ha sido confirmado por la experiencia.-

A propósito de los diagramas de Millikan conviene destacar que los valores correspondientes a los voltajes equivalentes a la energía cinética de los electrones, que figuran en ellos no son en realidad los deducidos directamente de la medida de los voltajes antagonistas, sinó que difieren de estos en un término de corrección positivo o negativo.-

Las experiencias que se acaban de detallar han puesto en evidencia que la ley de Einstein se aplica, en el caso del efecto fotoeléctrico de los sólidos, con una precisión aproximadamente igual al céntimo.-

La nturaleza granular de la luz.-

Antes de terminar el estudio sobre el efecto fotoeléctrico haremos notar una característica fundamental de este fenómeno.-

Si se determina experimentalmente cual es la iluminación mínima capaz de provocar un efecto medible, se encuentra que esta iluminación es inferior a la que puede producir, por ejemplo, una bujía colocada a tres metros de distancia de la célula.-

Ahora bien, la energía enviada por centímetro cuadrado y por segundo a tres metros de distancia, por una bujía, es del orden del ergio y la fracción de esta energía que es eficaz desde el punto de vista fotoeléctrico, representa más o menos la tercera parte de dicho valor.-

Los átomos contenidos en un centímetro cuadrado de la superficie del metal tienen secciones del orden de 10^{-15} cm^2 y cada uno de ellos recibirá por consiguiente, como máximo, 1/3 x 10^{-15} ergios eficaces por segundo, si se supone que la energía se reparta uniformemente entre ellos.-

El quanta $h\nu$ equivale para la longitud de onda límite de 5000 angströns a 4 x 10^{-12} ergios cantidad de 12.000 veces mayor que la que recibiría cada átomo de matal.-

Por consiguiente sería necesario esperar por lo menos 12.000 segundos, es decir más de tres horas, para que un átomo acumulara la cantidad de energía necesaria para la emisión de un electrón. Sin embargo, aún para le débil iluminación a que se refiere el cálculo que se acaba de hacer, la expereiencia demuestra que la emisión fotoeléctrica es prácticamente instantánea.-

La única manera de escapar a esta contradicción es la de renunciar a la hipótesis que ha servido de base en el razonamiento, de suponer uniforme a la repartición de la energía contenida en la radiación luminosa, y admitir que los quanta de luz se comportan como verdaderos proyectiles de dimensiones transversales muy pequeñas, suceptibles de interesar cada uno de ellos a un solo átomo.-

La existencia de estos proyectiles, denominados fotones, a que nos hemos referido en los capítulos anteriores, surge como unaverdadera imposición, del estudio del efecto fotoeléctrico.-

El efecto fotoeléctrico de los rayos X.-

Los rayos X poseen longitudes de onda mucho más cortas que

las de las radiaciones ultravioletas; su quanta de acción h√ es por consiguiente mucho más elevado y debido a ello producen efectos fotoeléctricos intensos.-

Los fotoelectrones arrancados a un átomo por los rayos X tienen una energía cinética suficientemente elevada como para que su trayectoria pueda observarse con facilidad, disponiéndose al efecto de los metodos empleados en el estudio de los rayos beta del radio: desviación por un campo eléctrico o por un campo magnético, o condensación del vapor de agua sobre los ionesproducidos por el pasaje de los electrones a través de un gas.-

Los fotoelectrones producidos por los rayor X al chocar contra un sólido, han sido analizados mediante la acción de un campo magnético, por M. de Broglie, quién ha podido dacar partido de sus investigaciones, para verificar simultaneamente la teoría de los quanta y los puntos de vista de Bohr respecto a la estructura del átomo -

La fotoconductividad.- La luz tiene también la particularidad de modificar la conductividad eléctrica de los cuerpos, fenómeno que adquiere en ciertas substancias tales como el selenio una importancia apreciable. El selenio, que se caracteriza por ser un cuerpo mal conductor, tiene la particularidad de presentar una diferencia bastante sensible de conductividad cuando se le ilumina o cuando se encuentra en la obscuridad.- Esta propiedad ha sido utilizada en la fabricación de células fotoconductoras, que funcionan en forma similar a la células fotoeléctricas.-

Se han estudiado las leyes de la fotoconductividad, habiéndose llegado a la conclusión de que para fluctuaciones rápidas de la iluminación, la corriente que pasa por la célula es proporcional a la intensidad.-

Además del selenio, hay numerosos cuerpos fotoconductores, de sensibilidad menor, tales como ciertos sulfuros de antimonio, de bismuto, de molibdeno, de plata y de plomo, los óxidos de cobre y de plata , etc.-

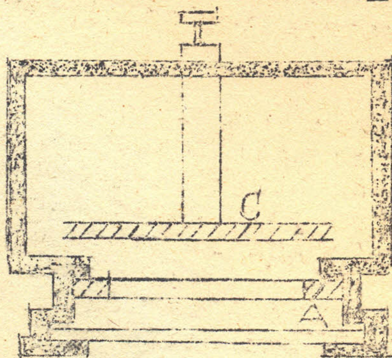
Las células fotovoltaicas.- En las células fotovoltaicas la luz produce directa o indirectamente una fuerza electromotriz; clsificándose estas células en dos tipos: electrolíticas y electrónicas.-

Las células electrolíticas se componen de dos electrodos sumergidos en un electrolito y su funcionamiento es semejante a la células galvánicas corrientes.- Los electrodos pueden ser semejantes o no y la acción de la luz puede ejercerse en el seno del electrolito mismo, como en el caso de las soluciones de uranilo o de sales de urano, o también sobre la superficie de uno de los electrodos.-

En las células electrónicas, los dos electrodos se en-

cuentran en contacto y la luz incidente provoca el desplazamiento de electrones de un electrodo a otro, el que puede ser resultado indirecto producido por la energía térmica suministrada por la luz, como en el caso de lospares termoeléctricos o deberse a la emisión de quantas provocada por la luz, como sucede en las células de óxido de cobre unipolares.-

La célula Rayfoto.-, fué la primera célula fotovoltaica seriamente comercializada en Estados Unidos; se compone de una superficie sensible formada por una película de óxido cuproso depositada sobre un cátodo de cobre C.-



El ánodo A está formadao por un anillo deplomo, utilizándose como electrolito el nitrató de plomo. La sensibilidad de esta célula es de 150 microamperes por lumen.-

Una de las características más interesantes delas células voltaicas es la de que su funcionamiento no exige ningún potencial externo.-

Entre las células fotoeléctronicas cabe mencionar la célula fotrónica de Weston; esta célula es del tipo hierro-selenio es a la vez sensible y permanente, no se altera aún exponiéndola a una iluminación violenta, siendo su sensibilidad de 80 microamperespor lumen.-

Referencias Bibliográficas.-

E, Bloch .- L'ancienne et la nouvelle Théorie des Quanta-

L. Bloch.- Yonisation et Resonance des gaz et des vapeurs

V.Zworykin.- Les cellules photo-électriques-

Celula de Selenio

Capítulo XXV.-

Fotoluminiscencia.-

Ciertas substancias son suceptibles de remitir la luz que han absorbido, dando lugar a fenómenos de fotoluminiscencia que pueden clasificarse en dos grupos. En ciertos casos, la emisión luminosa se produce inmediatamente despúes de la absorción y cesa el fenómeno al suprimirse la iluminación; en otros el fenómeno se prolonga durante algún tiempo después de cesar la acción de la luz.-

El fenómeno fotoluminoso toma el nombre de fluoresecencia en primer caso y fosforescencia en el segundo.-

Entre estos dos tipos de fenómenos no hay en realidad un límite perfectamente definido y una corta emisión secundaria de luz podrá ser clasificada entre los fenómenos de fluorescencia o de fosforescencia según la sensibilidad del método de observación y la brevedad del período de extinsión que este permita poner en evidencia.-

En la fluorescencia este período no sobrepasa de 10^{-6} de segundo; sin embargo, este límite es arbitrario y para una misma substancia la persistencia de la emisión luminosa puede variar con las condicones experimentales.- Por regla general, esta persistencia aumenta cuando disminuye la movilidad de las moléculas de la substancia estudiada y en muchos casos es posible pasar de la fluorescencia a la fosforesecencia, aumetando la viscocidad del medio.-

Debido a esta influencia de la agitación molecular sobre la duración del estado activo delas moléculas, la fosforescencia se observa unicamente en los sólidos, mientras que los gases y líquidos pueden ser fluorescentes.-

Lafotoluminiscencia ha sido atribuída por algunos autores a unatransformación química provocada por las radiaciones excitadoras; así por ejemplo, el antraceno se polimeriza bajo la acción de los rayos ultravioletas (2500 a 4000 A°) que excitan su fluorescencia.-

El desarrollo simultáneo del fenómeno químico y de la emisión luminosa, ha hecho pensar que ambos fenómenos se encuentran ligados entre sí y que la emisión secunadria de la luz acompaña al proceso de polimerización.- Sin embargo se ha observado que por lo general los dos fenómenos presentan una cierta independencia; así la velocidad de polimerización del antraceno aumenta con la concentración dela solución, mientras que por el contrario, la intensidad de la fluorescencia disminuye.-

Este y muchos otros ejemplos que sería fácil mencio - nar, demuestran que la lumiscencia no debe atribuirse en general, a una reacción química; sin que con esto se excluya el hecho de que en ciertos casos una transformación química pueda emitir luz, como veremos más adelante al estudiar los fenómenos de quimiluminiscencia.-

Sea cual fuere el mecanismo de aquellos fenómenos lo cierto es que hay día todas las opiniones parecen estar de acuerdo en considerar como causa escencial de la fotoluminiscencia, al retorno al estado normal, de las moléculas que han absorbido un quanta de luz lo que indudablemente se produce con liberación de energía bajo la forma de luz.-

Aún cuando esta explicación de los fenómenos fotoluminosos no sea motivo de duda, en realidad no se posee aún una teoría completa al respecto. Esto se debe principalmente a que estos fenpómenos son complejos y de tal diversidad, que es difícil formular leyes generales, por lo que a menudo solo se establecen reglas válidas para ciertos grupos de substancias.-

Fluorescencia.-

Los cuerpos fluorescentes son numerosos y existe la creencia de que todos los gases pueden presentar esta propiedad cuando se los somete a temperaturas y presiones suficientemente bajas. Por el contario, la fluorescencia es mucho menos general en los estados sólidos y líquidos.-

Esta propiedad se encuantra particurlamente en los cuerpos orgánicos y es atribuída por Kauffmann a la presencia de dos agrupaciones atómicas en la molécula: un grupo luminóforo y un grupo fluorógeno.-

El grupo luminóforo es el que provoca la irradiación de la luz fluorescente. En general está constituído por un nucleo bencénico y aunque él predispone a unasubstancia a ser fluoresecnte, un cuerpo puede contenerlo sin que necesariamente sea fluorescente.-

La fluorescencia aparece cuando el grupo fluorógeno se une en ciertas circunstancias a un grupo luminóforo. Así por ejemplo, la anilina tiene un luminóforo sin ser fluorescente; mientras que lo es, el ácido antranílico, en el que el cuerpo fluorógeno carbonilo C O se ha asociado al luminóforo.-

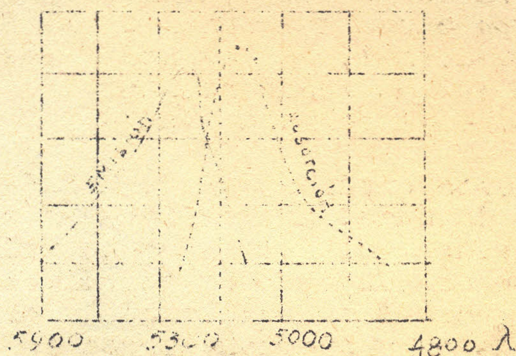
La fluorescencia se encuentra aunque raramente, en los compuestos inorgánicos y depende igualmente de su constitución. Las sales de uranilio (UO^2) por ejemplo, son fluorescentes tanto al estado sólido como en solución, mientras que las sales uranosas no lo son.-

Las radiaciones de fluorescencia obedecen a la siguiente ley enunciada por Stokes:-

Stokes

La luz emitida por fluorescencia tiene una longitud de onda mayor que la de la luz exitadora absorbida.-

Como un ejemplo de la ley de Stokes, presentamos en la siguiente figura la curva de absorción de una solución de cosina con la distribución expectral de la radiacción de fluorescencia emitida; como puede verse, la curva de absorción abarca ondas más cortas que la curva de emisión.-



La teoría cuantista permite explicar facilmente esta ley, pues basta admitir que los electrones separados de su órbita estable, no retornan a ella directamente, sinó por una serie de saltos intermedios, por lo cual los quanta emitidos serán de mayor longitud de onda que los quanta absorbidos.-

Fluoreseccncia de los gases.-

El fenómeno de fluorescencia se manifiesta en lso gases enrarecidos en su mayor simplicidad.-
Según hemos visto anteriormente, el efecto fotoeléctrico consiste en una ionización de los átomos alcalinos provacadas por la absorción de un quanta de energía. En los vapores metálicos fríos enrarecidos por ejemplo, el vapor de mercurio a la temperatura ambiente, puede ocurrir que la energía absorbida no sea suficiente para ionizar el átomo, pero sí para provocar la emisión de luz igual de longitud de onda que la incidente.-
Relancionando este fenómeno con la teoría ondulatoria, se ha dado el nombre de radiación de resonancia a la luz así producida.-
De acuerdo con las observaciones de Wood, el vapor de mercurio excitado por las radiacioneses de 2536 Å, emite exactamente la misma luz exitadora. En este caso, el electrón que durante el proceso de absorción ha sido desplazado, retorna directamente a su órbita primitiva, restituyendo integramente el quanta de luz absorbido.-

El mismo fenómeno se produce en el vapor de sodio, el que si se ilumina con los rayos D (5890 y 5896 Å), emite las dos radiaciones correspondientes a los rayos de este doblete.-
La intensidad de la fluorescencia aumenta proporcionalment con la intensidad de la luz exitadora. Las variaciones de pre-

sión traen aparejadas variaciones más complejas en el fenómeno.- Si la presión aumenta a partir de cero, la intensidad de la fluorescencia aumenta al principio en igual relación, luego el aumneto se efectúa más lentamente, pasa por un máximo, luego decrece y termina por anularse.-

De acuerdo con las medidas realizadas por Wood y Speas operando sobre el vapor de yodo, el máximun de fluorescencia se obtiene por una presión de 0.2 a 0.3 mm de mercurio.-

Fluorescencia de las soluciones.-

La fluorescencia de las soluciones, así como la de los sólidos, se distingue de la de los gases en que da un espectro de bandas y no de rayas.-

Esta diferencia; que por otra parte no es escencial, se atribuye a las acciones que las moléculas vecinas ejercen unas sobre otras, en razón de sus campos eléctricos o magnéticos que producen un agrandamiento de las rayas espectrales.- Este alargamiento ha sido estudiado por Wood en las rayas de fluorescencia del vapor de yodo mezclado con helio. Como en los líquidos las acciones intermoleculares son mucho más intensas, las rayas espectrales se alargan hasta el punto de confundirse.-

En lo que concierne a la influencia de la concentración y de la intensidadde la luz exitadora, se observan en los fenómenos de fluorescencia de los líquidos, las mismas variaciones que en los gases.-

En solucionesdiluídas la fluorescencia aumenta igual en relación que la concentración; pero si se continúa aumentando la concentración, la intendidad de la luminiscencia termina por decrecer, despúes de haber padado por un máximun.- Así por ejemplo, Perrin ha encontardo que la concentración óptima de las soluciones de azul fluorescente, es la de 5×10^{-3} mol.gr. por encima o por debajo de ese valor, la intensidad de la fluorescencia de las soluciones es menor.-

Fluorescencia indirecta.-

Cario y Franck descubrieron en 1923 que una mezcla de vapores de mercurio y de talio, contenidoen un tubo de cuarzo iluminado por las radiaciones 2536.7 Å del espectro del mercurio, emite una luz compuesta de un cierto número de rayas del espectro del talio y especialmente las rayas 3776.7 y 3530 Aº.-

Como la luz excitadora es absorbida por el vapor de mercurio y no por el de talio, se trata de un fenómeno de fluorescencia indirecta.-

La experiencia precedente debe interpretarse como si bajo la excitación de una radiación monocromática absorbida solamente por uno de los gases, se obtiene un espectro de fluorescencia emitido unicamente por el otro gas.- Esto obliga a emitir que el estado de exitación creado en el vapor de mercurio por la absorción de la radiación de resonancia, se trasmite al vapor de talio, el que recibiendo a su vez la energía potencial, la restituye poco a poco con emisión de luz.-

La trasmisión de energía del átomo de mercurio exitado, al átomo de talio normal no puede realizarse sino en el momento de un choque y es precisamente de este modo, que la energía de resonancia tomada de la radiación exitadora, pasa de los átomos que la han recibido directamente a otros átomos incapaces de absorberla por sí mismo.-

La fluorescencia indirecta ha sido también observada en las mezclas de vapores de mercurio y cadmio o de plomo y bismuto.-

En general, los quanta restituídos por la mezcla de vapores, son más debíles que los de la radiación exitadora.-

Estos fenómenos de fluorescencia indirecta son en la actualidad del mayor interés pues parecen aportar una cierta luz en el problema aún muy obscuro, de la transformación de la energía radiante absorbida por los cuerpos, en calor.-

Fosforecencia.-

Las substancias cuyas fosforescencia ha sido mejor estudiada son los sulfuros alcalinos-térreos. Los trabajos de Lecoq de Boisbaudran y de Verniel, así como los de Leonard y sus colaboradores, han permitido conocer las condiciones para las cuales estos cuerpos se tornan fosforógenos.-

Estas investigaciones han demostrado que una condición escencial es la presencia en el sulfuro de una pequeña cantidad de metales extraños (Cu,Pb,Mg,Bi,Ag,etc.) . Se supone que estos metales se unen al sulfuro para formar compuestos complejos que juegan el rol de " centros activos ".-

La formación de estos complejos se producen durante la calcinaciónn que es siempre necesaria y que se facilita agregando pequeñas cantidades de sales fusibles como el cloruro de sodio, sulfato de sodio etc.-

Una substancia pura no es jamás fosforescente pero puede serlo si contiene trazas de substancias extrañas.-

Los cuerpos fosforescentes pueden por lo tanto ser considerados como soluciones sólidas muy diluídas.-

El espectro de fosforescencia depende de la materia activa y del disolvente sólido; por lo tanto no se debería hablar de substancias fosforescentes, sinó de sistemas fosforescentes.-

Como ya lo hemos dicho, la fosforescencia se observa solamente en las substancias sólidas.- La ley de Stokes se aplica también a los fenómenos de fosforescencia, siendo particurlamente las radiaciones azules, violetas y ultravioletas las que exiten una fosforescencia visible.-

La característica del estado de exitación de un producto fosforescente, no es su fulgor en un momento determinado sino la cantidad total de luz que puede emitir durante su exitación,- Esta cantidad de luz depende principalmente de la concentración de materia activa; aumenta en primer término con la concentración pasa por un máximun y luego disminuye hasta anularse.-

La cantidad de luz emitida depende también de la excitación. Mientras que el fulgor del fluorescencia aumenta proporcionalmente con la intensidad de la luz excitadora; en el caso de la fosforesecencia el fenómeno es mucho más complejo.-

Déspues de un cierto tiempo de exposición de las radiciones, se establece un estado estacionario en el cual la excitación deja de aumentar. El grado de excitación no aumenta proporcionalmente con la intensidad luminosa, sino cuando está es débil. Si ella aumenta cada vez más, la excitación aumenta hasta llegar a un límite que no puede ser sobrepasado.-

El fenomeno puede explicarse del siguiente modo: en las preparaciones fosforógenas, los centros activos capaces de remitir la luz absorbida, son relativamente escasos.- Para una fuerte insolación llega un momento en que todos los centros están excitados. La intensidad luminosa necesaria para obtener este estado límite es naturalmente tanto menor, cuanto mayor sea lapersistencia de la excitación de los centros activos.-

Un descenso de temperatura prolonga siempre la duración de la fosforescencia, y un enfriamiento enérgico basta algunas veces para transformar la fluorescencia en fosforescencia. Es así, què las soluciones alcohólicas de diversas substancias orgánicas tales como la bencina, el crosol, etc. que son fluorescentes a baja temperatura, dan por debajo de su punto de congelación (-135º) una luminiscencia primeramente muy corta(10^{-2} seg) cuya duración aumenta rapidamente si se continúa el enfriamiento.-

A los-160º, se ven aparecer en el espectro de fosforescencia, nuevas bandas de persistencia mucho mayor que la de las bandas primitivas, las que igualmente subsisten.

Este fenómeno ha sido denominado por Kowalski, fosforescencia progresiva.-

Cuando se enfría un cuerpo fosforesecnet e a la temperatura ordinaria, su fulgor disminuye cada vez más, al mismo tiempo que se prolonga la duración de la extinción; finalmente desaparece toda luminiscencia perseptible, sin embargo, la fosforescencia se hace nuevamente visible si el cuerpo se calienta.

La temperatura límite por debajo de la cual la fosforescencia aparece totalmente suprimida, puede ser más elevada que la temppratura ordinaria y esto permite explicar los fenómenos de termoluminiscencia observados en ciertos cristales naturales que brillan duarnte algunos instantes con un fulgor muy vivo cuando se les calienta. La acción del calor venido simplemente a acelerar la liberación de la energía que se ha ido acumulando lentamente en el mineral sometido a una prolongada iluminación.-

Ciertas radiaciones, especialmente los rayos rojos e infrarojos tienen la particularidad de acelerar la extinción de la fosforescencia.-

Los fenómenos que acabamos de mencionar, no han sido explicados aún en forma satisfactoria y por el momento no puede hablarse de una teoría rigurosa sobre la fosforescencia.-

No se conocen aún las causas de la duración, en algunos casos muy grandes, del estado de excitación y se ignoran las transformaciones producidas por la luz en los centros activos.-

Indudablemente existen entre la fosforescencia y la fluorescencia, relaciones evidentes, sin embargo no es probable que ambos fenómenos sea absolutamente de la misma naturaleza.-

Si bien es muy posible que la luz absorbida por las moléculas de un cuerpo fluorescente provoque una excitación que las lleva a un estado de Böhr, la acción producida por las radiaciones luminosas en los sistemas fosforesecntes, parecería consistir más bien en una transformación química de la que los conocimiwntos actuales no permiten hacer representación exacta.-

Quimiluminiscencia.-

Se conocen desde hace mucho tiempo ciertos procesos químicos o físicos químicos cuyo desarrollo va acompañado de una emisión de luz muy superior a la que corresponderían a la irradiación del cuerpo negro considerada la misma temperatura.-

Así por ejemplo, en la cristalización del sulfato de potasio y de muchas otras substancias, es posible observar pequeñas chispas. El fósforo brilla por oxidación lenta y lo mismo sucede con numerosas substancias orgánicas cuando se las tra-

ta por oxidantes, por ejemplo en la oxidación simultánea del pirogalol y del aldehido fórmico en presencia del agua oxigenada.-

Recién en lo últimos tiempos estos fenómenos han sido objecto de estudios sistemáticos, habiéndose llegado a la conclusión de que existe una proporcionalidad entre la luz emitida y la velocidad de la reacción.-

Lo que es particularmente interesante desde el punto de vista teórico es que se ha constatado en muchos casos que las reacciones sencibles a la luz, emiten precisamente las ondas luminosas para las cuales son sensibles.-

Referencias Bibliográficas.-

Chimie Genérale - por Nernst.-

Photochimie - por Berthoud.-

Químiva Física - por Eggert.-

Ionisation et resonance des gaz et des vapeur- por L. Bloch.-

---

G. E. Villar

APUNTES DE QUIMICA FISICA

En la impresión de estos Apuntes han colaborado con sus servicios las personas siguientes:

Sr. Juan Remigio Berio, Dactilógrafo
Sr. Carmelo Ruggiero, Multicopista
Tipografía Atlántida, Cubiertas

El material ha sido suministrado por:

Casa Santiago Juñen, Papel
Fábrica Nacional de Papel, S.A., Cubiertas
Casa Soler Vilardebó, Tintas

CENTRO DE ESTUDIANTES DE INGENIERIA Y AGRIMENSURA

OFICINA DE PUBLICACIONES

ESCALA DE PRECIOS

PARA ESTE VOLUMEN

Socios del C.E.I.A.......$ 3.50
Instituciones afines.....$ 4.00
No Socios................$ 4.50

CENTRO DE ESTUDIANTES DE INGENIERIA Y AGRIMENSURA

OFICINA DE PUBLICACIONES

Acaba de publicar

Félix de Medina - Juan L. Pereyra - ESTABILIDAD DE LAS CONSTRUCCIONES Apuntes del curso de Resistencia de Materiales que dicta en la Facultad de Ingeniería de Montevideo el Profesor Ingeniero Félix de Medina.-

Generalidades - Vigas simples - Cargas directas - Trenes de carga - Ménsulas o Cantilevers - Barras con apoyo isostático desnivelado - Cargas momentos - Vigas apoyadas con cantilevers y vigas Gerber - Arcos y pórticos simplemente apoyados - Arcos y pórticos de tres articulaciones - Arcos y pórticos cantilevers - Arcos isostáticos de empuje eliminado - Sistemas suspendidos y similares - Sistemas triangulados planos - Resolución cinemática de los sistemas planos - Cadenas cinemáticas - Leyes generales de la deformación de los sistemas - Trabajo natural y ley de Betti - El teorema de Castigliano y la ley de Volterra - Resolución de los sistemas hiperestáticos - Clasificación de los sistemas - Las elásticas - Deformación elemental:sistemas macizos - El diagrama de Williot-Mohr - El fundamento del método - Método de los pesos elásticos - Interpretación de una poligonal cualquiera como poligonal funicular -Cálculo de estructuras hiperestáticas por medio de las elásticas - Generalidades - Elipse de elasticidad - Sistemas continuos con nudos inamovibles - Método del profesor Cross .-

Dos volúmenes - Texto y Atlas - de 157 62 páginas, 296 esquemas 21 x 35 centímetros, en copias al mimeógrafo, 1939.-

En venta en la Oficina de Libros del Centro de Estudiantes de Ingeniería y Agrimensura.-

A los Socios - - - - - - -$ 3.50
Instituciones afines - -" 4.00
No Socios - - - - - - - -" 4.50



PRECIO DEL EJEMPLAR

A LOS SOCIOS	$	3.50
INSTITUCIONES SIMILARES .	„	4.00
NO SOCIOS	„	4.50